CONCOURS

POUR L'AGRÉGATION DE MÉDECINE

— SECTION DES SCIENCES PHYSIQUES —

LES
CHANGEMENTS D'ÉTAT

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 15 JUILLET 1886

DANS LE

GRAND AMPHITHÉATRE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

PAR

LÉON DIDELOT

DOCTEUR EN MÉDECINE, LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

CHEF DES TRAVAUX DE PHYSIQUE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE LYON

LYON

PITRAT AINÉ, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE LYON

4, RUE GENTIL, 4

Juillet 1886

CONCOURS D'AGRÉGATION

— SECTION DES SCIENCES PHYSIQUES —

MEMBRES DU JURY

MM. GAVARRET, *président*.
CROLAS, GARIEL, GAUTIER, MOITESSIER, REGNAULD, *professeurs*.
LUTZ, *agrégé*.

COMPÉTITEURS

MM. BOREL.
LAURET.
LEROY.
MALOSSE.

AVANT-PROPOS

La matière ne nous est connue que par les modifications qu'elle fait subir à nos organes, et il est peu probable que nous arrivions jamais à la connaître en elle-même. On a observé depuis longtemps qu'elle présente trois manières principales d'agir sur nous, au point de vue de la résistance, de la constance du volume ou de la forme, et l'on a désigné les conditions correspondantes des corps par le nom d'États physiques : ils représentent trois stades de la condensation de la matière, entre lesquels on observe tous les degrés intermédiaires. D'ailleurs ce nombre de trois ne peut être considéré comme fixé définitivement, car si l'esprit a quelque peine à imaginer un état de condensation plus grand que l'état solide, il conçoit aisément, surtout depuis les travaux sur la matière radiante, qu'il puisse

exister au delà de l'état gazeux un ou plusieurs états physiques qu'il resterait encore à étudier et à définir. Enfin cette entité inventée pour les besoins des théories, et que l'on nomme éther, ne pourrait-elle pas être le degré ultime de raréfaction de la matière, ce qui constituerait un dernier état physique?

Nous conserverons ici les trois états, solide, liquide, gazeux, tels qu'ils sont admis depuis longtemps, et nous nous proposerons d'étudier les quatre passages de l'un d'eux à celui qui le précède ou qui le suit. Ce sont eux pour lesquels nous réservons exclusivement le nom de *changement d'état*, ce qui nous permet de limiter exactement notre sujet. Toute transformation d'une première variété de l'un des trois états en une seconde variété du même état physique ne constitue pour nous qu'une *modification* de l'état physique et non un *changement d'état*. C'est dire que nous écartons, comme étrangers à notre sujet, les phénomènes d'*allotropie* que quelques auteurs y rattachent ; il en est de même de la *combinaison* et de la *décomposition*, qui peuvent, il est vrai, s'accompagner d'un véritable changement d'état, mais ce dernier n'a ici qu'une importance secondaire, tandis que le phénomène principal rentre dans la chimie pure. Quant aux phénomènes de *dissociation* et surtout de *dissolution*, ils se rattachent par trop de liens aux changements d'état pour que nous puissions les négliger.

Bien que nous n'ayons pas à étudier en eux-mêmes les

trois états des corps, mais seulement les passages de l'un à l'autre, il nous semble utile de rappeler les hypothèses que l'on a faites sur la constitution des corps sous leurs trois états, afin de mieux apprécier la nature des transformations. Nous accorderons aussi quelque attention aux remarquables théories mathématiques qui les représentent. Fondées sur le principe de l'*équivalence mécanique* de la chaleur, et sur celui de la *conservation de l'énergie*, elles montrent le lien qui unit les états successifs, établissent leur dérivation, et donnent de l'unité à l'étude des nombreux phénomènes que nous aurons à décrire.

Un premier chapitre résumera les notions principales sur la constitution physique des corps à leurs trois états.

Les quatre suivants, consacrés à la fusion, à la solidification, à la vaporisation et à la liquéfaction, c'est-à-dire aux deux changements d'états directs et à leurs inverses, comprendront chacun la description des phénomènes principaux, les lois qui les régissent, puis les anomalies apparentes ou réelles, les phénomènes secondaires qui se groupent auprès des précédents, l'interprétation mathématique des faits généraux, enfin les applications aux sciences biologiques et en particulier à la médecine.

Les conclusions les plus importantes à tirer des faits et des théories précédemment exposés formeront un sixième et dernier chapitre.

LES

CHANGEMENTS D'ÉTAT

I

CONSTITUTION PHYSIQUE DES CORPS

1. Constitution moléculaire. — De toutes les propriétés générales de la matière une seule nous apparaît avec le caractère de la nécessité. Cette propriété unique, essentielle, est la *résistance :* « La preuve dernière que nous avons de l'existence de la matière, dit Herbert Spencer, c'est qu'elle est capable de résister. » Cette résistance se manifeste de deux manières principales : résistance à tout changement dans l'état de mouvement, c'est ce que l'on nomme en mécanique l'inertie ; résistance à une occupation simultanée du même point de l'espace par deux portions différentes de matière, c'est ce que l'on appelle en physique l'impénétrabilité.

2. — A côté de cette propriété essentielle, il en est

une, fournie par l'expérience, la divisibilité de la matière, à laquelle notre esprit n'assigne aucune limite nécessaire, mais dont l'existence est seule compatible avec les lois chimiques des *proportions définies* et des *proportions multiples*. Quelques exemples mettront en évidence, d'une part l'extrême divisibilité pratique, de l'autre la limite probable de cette divisibilité : d'après Kirchoff et Bunsen il suffit de $\frac{1}{3\,000\,000}$ de milligramme de chlorure de sodium pour colorer en jaune la flamme de gaz d'éclairage. D'après Hofmann la rosaniline communique une coloration sensible à cent millions de fois son poids d'alcool. La divisibilité des matières odorantes est encore plus remarquable : 1 gramme de musc, laissé à l'air libre, ne perd en un an qu'un partie de son poids à peine appréciable, telle que 1 milligramme, et cette quantité si minime de matière a communiqué son odeur caractéristique à des milliers de mètres cubes d'air. Quel poids de matière odorante doit contenir un millimètre cube de cet air ? D'ailleurs les corps organisés luttent de ténuité avec les substances inorganisées : de quelle dimension peuvent être les éléments anatomiques qui constituent le corps de certains infusoires longs à peine d'un millième de millimètre, et qui cependant ont une nutrition et une circulation ?

3. — L'idée de la divisibilité indéfinie, soutenue par Anaxagore de Clazomène, par Platon et Aristote, puis par l'école d'Alexandre, et enfin par Descartes, Kant, Schelling, semble incompatible avec les données de la chimie. Dalton démontrait dès 1808 la loi fondamentale des proportions multiples : *Les poids d'un premier corps qui se combinent avec un même poids d'un second sont entre*

eux dans des rapports simples et commensurables. — En premier lieu, cette loi fournie par l'expérience, est compatible avec la divisibilité limitée de la matière supposée dès lors formée de particules insécables ou atomes. Soient en effet deux corps A et B susceptibles de former plusieurs combinaisons; appelons a les atomes de A, et b les atomes de B. Admettons que la première combinaison contienne un atome de A et un atome de B, et considérons les poids du corps B qui peuvent entrer en combinaison avec un même poids de A. Les combinaisons successives seront : $a + b$; $a + m b$; $a + n b$; $a + p b...$; les nombres $m, n, p...$ étant nécessairement des nombres entiers, car, s'ils étaient fractionnaires, b serait divisible, ce qui est contraire à l'hypothèse. Donc les autres combinaison de A et B contiendront des poids de B multiples entiers de la quantité de B qui est contenue dans la première combinaison. Donc, admettre que la matière est formée d'atomes conduit à la loi des proportions multiples. — En second lieu, la divisibilité indéfinie est incompatible avec la loi précédente: supposons en effet que la première combinaison des deux corps renferme des poids a du premier et b du second; les autres contiendront le poids a du corps A uni à des quantités quelconques c, d, etc. du corps B, et ces quantités c, d, etc. ne seront pas nécessairement des multiples de b par des nombres simples et entiers. Le poids a s'unirait donc à des poids b, c, d, etc. qui n'auraient entre eux aucun rapport. Or ce fait est démenti par l'analyse chimique.

4. — La doctrine des atomes, imaginée par Leucippe, développée par Démocrite d'Abdère, adoptée par Épicure et Lucrèce, soutenue par Gassendi contre les attaques de

Descartes, trouve ainsi une base solide dans les découvertes de la chimie moderne. Cependant l'*atome* n'est et ne peut être qu'une hypothèse. Il n'en est plus de même de la *molécule*, groupement d'atomes, élément physique doué de propriétés analogues au corps lui-même qui en est la somme. La nécessité de la molécule résulte de l'impénétrabilité unie à la déformabilité[1]. On retrouve la notion de molécule en suivant l'ordre inverse, c'est-à-dire en partant de la divisibilité : la molécule est la plus petite quantité d'un corps douée des mêmes propriétés physiques générales. Des espaces, très grands relativement aux dimensions des molécules, séparent celles-ci les unes des autres, et varient avec les conditions de pression, de température, etc. On les nomme pores moléculaires. Enfin beaucoup de physiciens admettent que les espaces intermoléculaires sont occupés par un milieu très raréfié, élastique, vibrant, réparti dans l'univers, et appelé éther.

5. — A la notion de molécules, il est utile, pour faciliter l'étude des propriétés de la matière, d'ajouter l'hypothèse de l'existence de forces supposées appliquées à ces molécules, répulsives pour certaines distances, attractives pour d'autres, suivant des lois encore ignorées, mais devenant rapidement insensibles dès que la distance devient appréciable. Ces *forces moléculaires* permettent de coordonner les phénomènes d'élasticité, et ceux que présentent les divers états physiques.

6. Divers états des corps. — La matière s'offre à nous sous trois manières d'être ou *états physiques*

[1] VIOLLE, *Cours de physique*, t. Ier, p. 349.

principaux, savoir : l'*état solide*, l'*état liquide*, et l'*état gazeux*. Un même corps peut d'ailleurs exister à ces trois états que l'on définit de la manière suivante :

Dans l'*état solide* le volume et la forme sont également déterminés, ce qui conduit à admettre que les molécules sont assujetties à demeurer à des distances invariables les unes des autres, et qu'elles sont distribuées suivant des directions fixes ; elle ne peuvent éprouver que des déplacements d'ensemble, tout en effectuant des vibrations intérieures en vertu desquelles chaque molécule oscille autour d'une position d'équilibre. Un semblable état implique l'existence d'espaces intermoléculaires. Enfin, tandis que la résistance à la rupture entraîne la notion de forces moléculaires attractives, la résistance du solide à une réduction de volume par compression entraîne celle de forces moléculaires expulsives qui empêchent le rapprochement des particules de devenir complet. Une élévation de température accroît ces dernières et provoque la dilatation du corps.

7. — Dans l'*état liquide,* le volume du corps est déterminé, comme dans l'état solide, mais la forme ne l'est plus. Les molécules restent encore à une distance constante les unes des autres, mais ne sont plus distribuées suivant des directions fixes ; chacune d'elles peut décrire autour de la plus proche la surface d'une sphère ayant pour rayon la distance intermoléculaire, ce qui se traduit par la mobilité et la facile déformabilité de la masse. Mais tandis que ce rayon ne peut être réduit que très peu par une énergique compression, le moindre effort suffit pour accroître la distance intermoléculaire et rompre la continuité apparente de la masse.

Les *mouvements intérieurs* des liquides seraient de trois genres : des mouvements vibratoires, comme dans les solides, des mouvements de roulement, sans déplacement du centre de gravité, enfin des mouvements de translation, conséquence de la rotation de chaque centre de gravité autour du centre voisin. Ici encore, comme pour les solides, deux genres d'actions peuvent être invoqués pour interpréter les phénomènes : des forces attractives faibles, manifestées par une cohésion peu énergique, mais qui suffit à s'opposer à une dispersion lointaine des particules liquides sous un effort léger, et des forces attractives, augmentant très rapidement dès que la distance intermoléculaire tend à diminuer sous une pression énergique. L'élévation de température qui, dans les solides, accroît les forces répulsives, leur donne dans certains cas une valeur peu différente de celle des forces attractives, et le corps passe bientôt à l'état liquide.

8. — Dans l'*état gazeux*, il n'y a plus ni volume ni forme déterminés ; la variabilité de forme, commune aux gaz et aux liquides, les a fait réunir sous la dénomination unique de *fluides ;* mais à côté de ces ressemblances, un caractère distinctif des gaz apparaît : c'est leur tendance à un accroissement illimité de volume, se traduisant par une pression sur les parois des vases, et connue sous le nom d'*expansibilité*. Les actions attractives, si énergiques dans les solides, faibles dans les liquides, deviennent insensibles dans les gaz; tout au contraire, les forces répulsives acquièrent une valeur prépondérante ; mais tandis que dans les liquides le rapprochement moléculaire n'avait lieu que sous une pression

intense, il se réalise dans les gaz sous des pressions modérées.

Le même acte d'échauffement progressif qui avait transformé le solide en liquide peut encore, en donnant aux forces répulsives une valeur croissante, leur faire dépasser celle des actions attractives et transformer le liquide en gaz. Les particules gazeuses, comparées par les auteurs à de petites billes élastiques animées d'un mouvement incessant, viennent heurter *à distance* les parois des vases, et la résultante de tous ces chocs n'est autre que la pression ou force élastique du gaz. Ces particules sont susceptibles de trois espèces de mouvements[1], savoir : des mouvements de *translation* qui les entraînent en ligne droite suivant une direction déterminée, jusqu'à ce qu'elles rencontrent une paroi, ou bien une autre particule; des mouvements de *rotation*, qui se développent sous l'influence des chocs; enfin, des mouvements de *vibration* produits, soit par les chocs, soit par l'action de la chaleur. La réalité de ces derniers mouvements est attestée par les phénomènes optiques; leur existence, jointe à celle des phénomènes d'élasticité, tend à établir que les particules des corps gazeux, si petites qu'elles soient, sont en réalité des masses d'un certain volume comparables jusqu'à un certain point à des corps solides et formées elles-mêmes de particules infiniment plus petites.

9. — Nous ajouterons que la même conception nous semble également applicable aux liquides, tout au moins

[1] BERTHELOT, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. Ier, p. XX.

à ceux qui sont doués de pouvoir rotatoire : l'action sur la lumière polarisée, qui se comprend chez les solides cristallisés, serait de même nature dans les dissolutions actives si on imagine que celles-ci contiennent des particules assimilables par quelques points à des solides cristallisés. Dès lors les trois états différeraient moins les uns des autres qu'il ne semble à première vue ; les masses élémentaires resteraient communes ; elles ne différeraient guère que par leurs distances relatives et leurs modes de mouvements. Ainsi s'expliquerait l'existence, entre les trois états physiques, de tous les intermédiaires, sur lesquels nous aurons à insister plus loin.

Nous allons examiner de plus près la structure des corps solides sur laquelle les études cristallographiques ont jeté une lumière inattendue, puis nous résumerons les notions théoriques et expérimentales que l'on possède sur la structure des liquides et des gaz parfaits.

10. Solides cristallisés, solides amorphes. — Les corps solides qui appartiennent au règne minéral semblent pouvoir être classés en deux groupes : les uns présentent à l'extérieur, ainsi que dans leur cassure, des formes géométriques dont l'étude fait l'objet de la cristallographie appliquée ; les autres ne montrent ni dans leur forme, ni dans leur structure apparente aucune tendance à un groupement régulier, et on les appelle corps *amorphes*. La calcite rentre dans le premier groupe, la silice hydratée dans le second. Tout porte à croire que la régularité géométrique de forme extérieure et de structure visible n'est qu'une conséquence d'une régularité de même ordre dans la juxtaposition moléculaire, tandis que l'irrégularité complète de forme et de structure visible trahit

l'irrégularité de structure intime et de constitution physique.

11 — Le nombre des substances minérales à structure cristalline est incomparablement supérieur à celui des minéraux amorphes ; la disproportion s'est encore accrue par l'application du microscope et de la lumière polarisée à l'étude des minéraux. On a pu constater aussi que quantité de roches et de minéraux supposés amorphes n'étaient en réalité qu'une agrégation confuse de cristaux microscopiques : les laves vitreuses, les perlites, les obsidiennes, les pechstein, montrent sous de forts grossissements d'innombrables petits cristaux ou microlithes disséminés dans une pâte où l'on reconnaît au moins des traces de structure cristalline [1]. Le grand groupe des roches dites porphyriques, défini par l'existence d'une pâte amorphe tenant le plus souvent en suspension des minéraux nettement cristallisés, a dû, pour la même raison, disparaître des classifications pétrologiques modernes : leur pâte est en effet constituée presque en totalité par des cristaux microscopiques. Les substances minérales préparées dans les laboratoires n'échappent pas à cette règle : le nombre des substances amorphes est fort restreint, à tel point qu'il est permis de douter de la réalité de la structure véritablement amorphe. Si elle existe, elle représente le plus souvent un état moléculaire instable, ainsi que le montre leur retour spontané à la structure cristalline : c'est ainsi que le soufre trempé, le sucre de pomme, le fer, l'acide arsénieux vitreux, le verre en voie de dévitrification, etc., prennent bientôt

[1] Credner, *Traité de géologie*, p. 37.

dans des circonstances variées une structure nettement cristalline.

Les corps organisés présentent des exemples plus nombreux de substance dépourvue de structure cristalline, même lorsque les conditions où ils se trouvent permettent une libre orientation de leurs molécules. Leur ressemblance fréquente avec de la colle les a fait désigner par Graham sous le nom de *colloïdes ;* tels sont les gommes, les albuminoïdes et bon nombre de matières organiques. On sait que ces corps en dissolution se refusent à la dialyse, ce qui permet de les séparer des autres substances dissoutes, aptes à prendre la structure cristalline, et appelées pour cette raison *cristalloïdes.*

L'importance exceptionnelle de la structure cristalline nous engage à en résumer les principaux traits. Nous ne dirons rien des caractères extérieurs des cristaux, sinon que leurs innombrables variétés de forme se rattachent toutes à un nombre très restreint de types fondamentaux prismatiques, que l'on peut réduire à six. De celles-ci on déduit toutes les formes réalisées et réalisables à l'aide de quelques lois simples (loi de symétrie, de rationnalité des axes, etc.), de manière à classer ainsi tous les cristaux dans six systèmes cristallins. Mais si l'on observe que la structure cristalline parfaite, telle que nous allons l'indiquer, implique comme conséquence les lois cristallographiques, on demeure convaincu que la cristallographie théorique découle tout entière de quelques hypothèses simples, douées d'un degré de probabilité extrême, ce qui est le caractère auquel on reconnaît le degré de perfection d'une des branches des connaissances humaines.

12. Structure réticulaire d'un solide homogène cristallisé[1]. — L'étude attentive des propriétés physiques des corps cristallisés, et en particulier celle des clivages, de la conductibilité calorifique et de la propagation de la lumière, permet d'énoncer la loi suivante : *Dans tout corps cristallisé, les propriétés physiques, variables en général avec les directions suivies, autour d'un même point, sont absolument identiques pour toutes les directions parallèles, quel qu'en soit le point de départ.* Or les propriétés physiques ne peuvent varier qu'en raison du mode de distribution de la matière. La loi précédente de l'*identité des directions parallèles* revient donc à affirmer l'*identité de distribution de la matière suivant les directions parallèles*, quel qu'en soit le point de départ, et cela en dehors de toute hypothèse sur la constitution de la matière. Les centres de distribution identique se nomment *points homologues*.

13. — La disposition des points homologues dans l'intérieur du cristal que nous considérons, dérive du principe précédent, et s'établit par des considérations géométriques d'une grande simplicité. On peut l'énoncer ainsi qu'il suit : *Les points homologues d'un corps cristallisé parfait occupent tous les sommets d'un assemblage de parallélipipèdes, identiques entre eux, juxtaposés et superposés sans lacunes, de manière que chaque arête soit commune aux quatre parallélipipèdes voisins.* Ces points homologues ou *nœuds* représentent, dans l'hypothèse moléculaire, les centres de gravité des molé-

[1] Bravais, *Études cristallographiques*. Paris, 1851.
Violle, *Cours de physique*, t. Ier, p. 354.
De Lapparent, *Cours de minéralogie*, p. 18.

cules, et il n'y a pas de molécules en dehors des points homologues, c'est-à-dire dans l'intérieur de l'un des parallélipipèdes ou sur l'une des arêtes. Toute droite menée par deux nœuds passe par une série de molécules équidistantes, et on peut grouper celles-ci suivant une infinité de *systèmes réticulaires* différents, qui ont cependant une propriété commune, celle de la constance du *volume de la maille*. Le parallélipipède qui a pour arêtes les trois plus petits paramètres conjugués, est le parallélipipède *générateur*, qui n'est autre que la *molécule intégrante* de Haüy.

14. — Le principe précédent qui définit la structure réticulaire d'un solide homogène cristallisé est indépendant de toute hypothèse sur la nature de la matière, et subsisterait même avec la négation de la molécule. Son degré de généralité est tel que l'on en déduit aisément les lois ordinaires de la cristallographie : constance des angles, parallélisme des faces, loi de symétrie, clivages, loi de rationnalité des axes, loi des décroissements, loi des zones, etc. Il fait prévoir que le nombre de formes fondamentales distinctes doit pouvoir se réduire au nombre de variétés que peut présenter la maille du réseau ; les formes du parallélipipède générateur obtenues en faisant varier les paramètres et les angles, étant de six, il en sera de même pour les systèmes cristallins. Enfin le même principe de la structure réticulaire traduit en langage mathématique à l'aide des procédés de la géométrie analytique et de la trignométrie sphérique, permet de représenter tous les phénomènes cristallographiques réalisés ou possibles, et de résoudre les divers problèmes qui s'y rattachent.

15. Constitution des liquides. — *L'état liquide idéal serait celui d'un corps parfaitement fluide et incompressible.* Il existerait entre les actions attractives et répulsives un équilibre parfait, et absence totale de cohésion. Pour compléter les notions données plus haut (§ 7), sur l'état liquide, nous le comparerons aux deux autres états entre lesquels il constitue un véritable intermédiaire. Tandis que les molécules des solides vibrent autour de positions d'équilibre fixes par rapport à l'ensemble, celles des liquides n'ont plus de position d'équilibre déterminée. Cependant elles ne s'écartent pas assez les unes des autres pour que les forces moléculaires deviennent insensibles comme dans les gaz. Le deuxième genre de mouvement, à savoir le mouvement d'oscillation de la molécule du solide autour de son centre de gravité, diffère dans les liquides par son amplitude et sa vitesse; il devient un mouvement de rotation continu, qui tend à annuler l'influence de la forme des molécules. Enfin leur vitesse de translation n'a pas une valeur assez grande pour séparer en quelque sorte les molécules les unes des autres; les forces moléculaires ayant toujours un effet sensible, le mouvement d'une molécule n'est pas rectiligne et uniforme: l'une d'elles, après être restée dans le voisinage d'un premier groupe, peut s'en écarter, et attirée par un second, venir occuper une position semblable dans ce dernier [1].

16. Constitution des gaz. — *Un gaz parfait est une substance idéale obéissant rigoureusement à la loi*

[1] Briot, *Théorie mécanique de la chaleur*, 1869, p. 179.

de Mariotte à toute température, et dans laquelle le travail interne est rigoureusement nul.

Proposons-nous d'exprimer l'état d'un semblable corps. On sait que le volume d'un corps diminue d'ordinaire quand on le comprime ou qu'on le refroidit, et augmente dans les circonstances inverses. Si donc il est soumis à une pression p, uniforme sur toute sa surface, on peut considérer son volume v comme une fonction de deux variables indépendantes, sa température t, et sa pression p, et la représenter par

[1] $$F(p, v, t) = 0$$

Quand deux de ces quantités sont connues, la troisième est déterminée par la relation [1] et l'état du corps est entièrement fixé.

Dans le cas d'un gaz parfait cette fonction se confond avec les lois de Mariotte et de Gay-Lussac et s'écrit :

[2] $$\frac{pv}{1 + \frac{t}{273}} = p_0 v_0$$

Le travail interne, mesuré directement, d'abord par Joule, puis par Sir W. Thomson[1], enfin par les deux savants dans des recherches communes[2], a été reconnu absolument négligeable pour l'air et les gaz qui s'écartent peu de la loi de Mariotte. C'est admettre que les molé-

[1] W. Thomson, *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, t. XX, p. 2-9. — *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXIV, p. 504, 1862.

[2] *Philosophical Transactions*, t. CXLIV, p. 321; et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXV, p. 244; 1861.

cules d'un corps à l'état gazeux n'ont pas d'action sensible les unes sur les autres.

17. — Au lieu de supposer que les molécules des gaz oscillent autour de leur position d'équilibre, comme dans les corps solides, on admet qu'elles sont animées de mouvements de translation très rapides dans toutes les directions, mouvements rectilignes et uniformes. Leurs distances sont, en général, assez grandes pour que les forces moléculaires deviennent négligeables, excepté à de certains intervalles et pendant des temps relativement très courts, où, dans leur marche, deux molécules passent fort près l'une de l'autre; pendant ce temps très petit la force moléculaire s'exerce d'une manière énergique, et les mouvements sont modifiés ; il y a, comme on dit, choc des deux molécules. Mais ce choc a lieu *à distance*.

18. — Deux cas sont à examiner suivant que deux molécules égales, douées de la même vitesse, se déplacent sur une même droite en se dirigeant à la rencontre l'une de l'autre, ou bien qu'elles se déplacent sur deux droites différentes très voisines. Dans le premier cas, dès que les molécules sont à une distance très petite, les forces répulsives commencent à agir d'autant plus énergiquement que les molécules se rapprochent davantage; leur vitesse diminue donc et devient nulle avant que la distance des deux molécules se soit annulée, c'est-à-dire avant qu'un véritable choc se soit produit. Mais la répulsion réciproque continuant à agir, les deux masses s'éloignent l'une de l'autre, et reprennent leurs vitesses primitives, mais en sens inverse. Elles ont donc ainsi échangé leurs vitesses, et tout se passe comme si elles

s'étaient *pénétrées sans action réciproque*[1]; aussi les chocs ne produisent-ils aucune influence sur la force vive totale.

19. — En second lieu, considérons deux molécules dont les trajectoires rectilignes sont voisines mais non identiques : leur action réciproque devient sensible à partir de deux positions déterminées ; chaque molécule décrit alors une petite courbe, et s'échappe suivant une autre ligne droite. On voit que la trajectoire complète d'une molécule est une sorte de ligne brisée formée de droites raccordées entre elles par des courbes très petites par rapport aux portions rectilignes. L'ensemble de tous les chocs ne modifie en rien la somme des forces vives du système.

20. — L'hypothèse fondamentale (§ 16, p. 18), sur la constitution physique des gaz est due à J. Bernoulli qui la donnait en 1738 dans son *Traité d'hydrodynamique*. Reprise en 1856 par Krönig, de Berlin, elle a reçu de Clausius des développements remarquables. Actuellement elle constitue une théorie complète de l'état gazeux.

On peut en effet en déduire par le calcul toutes les propriétés principales que présentent les gaz : explication de la pression, démonstration des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, loi des mélanges ; évaluation de la vitesse de translation, du chemin moyen, de la somme de force vive de translation, de la force vive totale, etc. Enfin il est possible d'obtenir, en introduisant quelques hypothèses douées d'un grand degré de probabilité, des notions utiles sur le nombre des molécules contenues dans un

[1] Briot, *Théorie mécanique de la chaleur.*

volume connu de gaz sous une pression déterminée, sur la grandeur maxima des molécules et sur leur distance moyenne. Nous aurons à faire usage de quelques-uns de ces résultats pour interpréter certains changements d'état relatifs aux gaz.

21. Matière radiante. — Les gaz extrêmement raréfiés présentent, spécialement sous l'action de l'électricité, des propriétés qui diffèrent à tel point de celles qu'ils manifestent sous pression moyenne, que certains physiciens veulent y voir un quatrième état de la matière. Dès 1819, Faraday admettait son existence, et le désignait sous le nom d'*état radiant*. En 1879, M. Crookes, par une série de remarquables expériences, a montré que des propriétés nouvelles apparaissent lorsque le flux électrique traverse des tubes de Geissler occupés par un gaz où le vide a été poussé aux dernières limites réalisables, à environ un millionième d'atmosphère; les molécules sont alors relativement si peu nombreuses que leur course libre moyenne serait comparable aux dimensions du tube; le nombre de leurs chocs deviendrait négligeable par rapport aux non-rencontres, et les propriétés caractéristiques de l'état gazeux seraient réduites au mininum : de là l'explication d'un phénomène que montrent déjà les tubes de Geissler : l'espace obscur qu'on l'on voit autour du pôle négatif pendant le passage d'un courant d'induction. Le trajet rectiligne de la matière radiante, son action mécanique sur de légères ailettes qu'elle met en rotation, l'élévation de température des corps sur lesquels elle se concentre et qui peuvent atteindre l'incandescence, la phosphorescence des parois de verre qu'elle vient rencontrer, constituent autant de phénomènes caractéristiques.

M. Crookes voit dans cet ensemble de faits une preuve suffisante d'un quatrième état[1] qui différerait autant de l'état gazeux proprement dit que celui-ci diffère de l'état liquide. Les molécules y posséderaient une sorte d'indépendance ; elles seraient assimilables à des projectiles lancés en faisceau parallèle, exempts de ces collisions désordonnées qu'éprouvent les molécules gazeuses. La plupart des physiciens trouvent ces conclusions prématurées : ils préfèrent ne voir dans les brillantes expériences de Crookes qu'une action électrique ayant pour siège les molécules d'un véritable gaz raréfié.

1. W. Crookes, *Sur la constitution de la matière* (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, 1881, t. XXIII, p. 378).

II

FUSION

22. — Le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide peut se produire sous l'action de causes variées : une élévation de température, une variation énergique de pression, le contact d'un liquide, parfois d'un gaz. On réserve plus particulièrement le nom de *fusion* au passage de l'état solide à l'état liquide sous l'action de la chaleur seule.

Tous les solides qui peuvent, sans se décomposer, supporter une élévation suffisante de température, entrent en fusion ; mais le phénomène présente, suivant les substances, une marche fort différente. D'ordinaire la chaleur, après avoir manifesté son action par une dilatation de plus en plus grande du solide, détermine sa transformation brusque en un liquide dans lequel baigne la partie encore solide : la glace, le phosphore, l'acide stéarique, le soufre, beaucoup de métaux, tels que le plomb, l'étain, le

bismuth, se comportent de la sorte, et suivent les lois indiquées plus loin.

23. Fusion pâteuse. — Certains corps, tels que le verre, l'acide phosphorique, la silice, les résines, le bitume, la poix, etc, se ramollissent peu à peu à mesure que la température s'élève, et présentent tous les intermédiaires possibles entre l'état solide et l'état liquide; les corps pâteux et les corps gras sont, à la température ordinaire, à cet état intermédiaire; aussi ce second mode de fusion est-il connu sous le nom de *fusion pâteuse* ou de *fusion vitrée*. On sait que le travail du verre est fondé sur cette propriété. Les lois qui vont suivre ne s'appliquent pas directement à cette catégorie de corps; mais on observe que, pour une même substance, *un même degré de mollesse correspond toujours à une même température.*

24. Substances réfractaires. — Quelques substances telles que l'argile pure, la magnésie, la chaux, le charbon, le bore, le silicium, le manganèse métallique et certains métaux de la famille du platine, ont été considérées comme infusibles et appelées pour ce fait substances *réfractaires*. Mais à mesure que les procédés se sont perfectionnés, le nombre des substances réfractaires a diminué, et il n'en est plus actuellement qui méritent rigoureusement ce nom. Leur existence est précieuse, car on en fait usage pour fabriquer les creusets et divers appareils dans lesquels on chauffe les autres corps. L'argile plus ou moins siliceuse, la porcelaine, le graphite mêlé d'argile, le platine, sont surtout recherchés dans ce but ; la magnésie, chauffée à la flamme du chalumeau oxhydrique, donne la lumière Drummond, et

la chaux sert à confectionner les creusets pour la fusion du platine.

25. Réalisation des températures élevées. — La combustion du charbon dans de vastes foyers est pour l'industrie le procédé à peu près exclusivement employé : le charbon doit être dense, et sa combustion activée par un appel d'air énergique comme dans les fourneaux à réverbère et les fours à porcelaine, ou l'injection d'une masse d'air lancée par une machine soufflante comme dans les feux de forge, les fonderies et les hauts fourneaux. Il est avantageux de remplacer l'air froid par une masse équivalente d'air préalablement élevé à une haute température. Dans les laboratoires, le chauffage au charbon réalise de très hautes températures si l'on prend des précautions spéciales, telles que les a combinées H. Sainte-Claire Deville[1] : le creuset de graphite ou de chaux contenant les substances à traiter est disposé au centre d'un fourneau en terre réfractaire rempli d'escar billes de coke de la grosseur d'un pois. Le vent d'un soufflet de forge circule à travers ces fragments, et comme la surface de contact de l'air et du charbon est considérable, il en résulte une température élevée qui a son maximum à 2 ou 3 centimètres au-dessus de la grille. On peut ainsi parvenir à fondre le platine et même la silice.

L'emploi du chalumeau alimenté par l'hydrogène et

[1] Henri Sainte-Claire Deville, *Mémoire sur la production des températures très élevées* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLVI, p. 182). — *Application de ces moyens à la préparation et à la fusion de quelques métaux* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLVI, p. 198).

l'oxygène a permis à M. Gaudin[1] de réaliser, dès 1840, la fusion de la chaux, du rubis, de l'alumine, de la silice et de travailler cette dernière substance comme on le fait pour le verre. En dirigeant verticalement de haut en bas, dans une cavité comprise entre les deux moitiés d'un bloc de chaux, la flamme d'un chalumeau oxhydrique sur des fragments de platine, MM. Deville et Debray ont pu liquéfier jusqu'à 11^{kg},6 de platine. L'opération ne demanda que quarante-cinq minutes, et la dépense d'oxygène par kilogramme de métal était de 60 litres.

On remplace fréquemment l'hydrogène par du gaz d'éclairage; le chalumeau donne alors une température un peu moins élevée, mais, à l'aide de dispositifs qui diminuent la perte de chaleur, on peut encore obtenir des effets remarquables : la flamme après avoir entouré le creuset redescend dans un espace annulaire compris entre une moufle et le fourneau proprement dit. C'est sur ce principe que sont construits les très petits fours de MM. Forquignon et Leclerc. On peut encore, si l'on dispose d'un tirage énergique, remplacer le chalumeau par un faisceau de becs Bunsen comme dans les fourneaux Perrot. Signalons enfin un dispositif qui donne de bons résultats : un gros chalumeau est alimenté par du gaz d'éclairage et de l'air comprimé. Celui-ci provient d'une trompe à vapeur fonctionnant comme un injecteur Giffard dans lequel l'eau d'alimentation serait remplacée par de l'air : le mélange de vapeur et d'air traverse un serpentin refroidi où se fait la condensation; l'air qui s'en

[1] Gaudin, *Recherches sur les matières réfractaires (Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. XII, p. 947; t. XXVI, p. 94).

échappe parvient à une deuxième trompe et entraîne dans le chalumeau un jet de gaz d'éclairage.

Despretz a obtenu des températures extrêmes en réunissant en un même point les trois sources de chaleur les plus énergiques dont on dispose : 1° l'arc voltaïque d'une pile de 600 éléments ; 2° la chaleur solaire concentrée par une lentille à échelons ; 3° le dard du chalumeau à oxygène et hydrogène : il a vu alors du charbon se ramollir et couler. On est donc autorisé à admettre qu'il n'existe pas de corps réellement réfractaires et que tous se liquéfieraient si l'on pouvait les chauffer suffisamment.

26. Mesure de la température de fusion. — Le mode opératoire diffère suivant que cette température est plus ou moins élevée. Lorsqu'elle est inférieure à 200° on peut faire usage d'un tube de verre de 1 centimètre de diamètre, étiré en cône et fermé à une extrémité. On y introduit un fragment anguleux du corps solide qui s'arrête dans la partie conique. Enfin le tube de verre et un thermomètre sensible traversent tous deux un gros bouchon de liège déposé sur l'ouverture d'un ballon de verre à large goulot[1]. Le ballon est presque rempli d'un liquide transparent qui environne le thermomètre et le corps, et dont on élèvera lentement la température. Dès que l'une des arêtes du fragment se ramollit, on mouille le tube, on retire la source de chaleur et on lit l'indication du thermomètre. Comme liquide on choisit l'eau pour les températures supérieures à 95° ; entre 95° et 130° une solution saline, au delà, de l'huile, ou mieux,

[1] Vundt, Monoyer et Imbert, *Traité de physique médicale*, 2e édition, p. 572, fig. 339.

ainsi que le conseille M. Étard[1], un mélange d'azotate de potassium et de sodium à équivalents égaux, ou enfin, d'après M. Maumené[2], un mélange d'azotates alcalins avec l'azotate d'ammoniaque : ceux-ci sont liquides au-dessus de 122° et même de 115°. Nous verrons plus loin (§ 62, p. 60), un second procédé applicable dans les mêmes limites de température et qui donne des résultats plus précis.

M. Rudorff[3] a indiqué le procédé suivant : on prend un thermomètre très exact et très sensible ; et, après avoir recouvert son réservoir d'une légère couche du corps à essayer, on le plonge dans l'eau que l'on chauffe lentement. Dès que le corps se détache on note la température ; le phénomène ayant une certaine durée, on prend comme température de fusion la moyenne entre les lectures initiale et finale.

Pour les substances difficilement fusibles, on agit sur elles par l'un des procédés mentionnés aux paragraphes 24 et 25, et l'on maintient dans le liquide de fusion, tant que celle-ci est inocmplète, le réservoir d'un thermomètre à gaz ou de tout autre pyromètre. En appliquant ces mesures à un grand nombre de substances, on constate pour chacune d'elles que sa fusion commence toujours à la température appelée *point de fusion*, et que la température du liquide de fusion reste stationnaire pendant toute la durée du phénomène. On peut formuler ces données de l'expérience ainsi qu'il suit :

[1] *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1883, t. XCVII, p. 45.

[2] MAUMENÉ, *Sur la fusibilité des sels (Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1883, t. XCVII, p. 1215).

[3] RUDORFF, *Journal de physique*, I, 264.

27. Première loi de fusion : *Un corps solide commence toujours à fondre à la même température.*

Deuxième loi : *Pendant toute la durée de la fusion d'un corps le mélange du solide et du liquide conserve une température invariable malgré les causes de réchauffement extérieur; cette température se nomme point de fusion.*

Troisième loi : *Il y a, pour chaque corps, absorption d'une certaine quantité de chaleur, variable d'un corps à l'autre, employée pour le travail de la fusion.* Elle constitue pour chacun d'eux une propriété spécifique et s'appelle chaleur de fusion. — Nous aurons à revenir plus loin sur cette importante question, en étudiant la transformation inverse des liquides en solides.

28. Tableau des points de fusion. — Il résulte des deux premières lois qui précèdent que le point de fusion est un caractère spécifique pour tout corps défini chimiquement. Nous reproduirons plus loin un tableau des points de fusion d'après l'*Annuaire du Bureau des longitudes*, pour l'année 1886[1]. On voit qu'ils occupent toute l'échelle

[1] Le tableau de *points de fusion* (p. 31) peut être complété ou modifié à l'aide des nombres suivants dus à des recherches récentes :

Alcool absolu.		— 130°,5	(MM. Wroblewski et Olzewski, 1883.)
Trichlorure de phosphore.		— 111, 8	— —
Sulfure de carbone. . .		— 110	— —
Soufre octaédrique chauffé à. .	121°.	+ 117, 4	(M. Gernez, 1876.)
	144. . . .	+ 113, 4	
	170. . . .	+ 112, 2	
	200 et au-dessus.	+ 114, 4	
Argent.		+ 954°	(M. Violle, *Journal de physique*, 1880, t. IX, p. 81, et *Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, 1879, t. LXXXIX, p. 702.)
Or.		+ 1035	
Cuivre		+ 1054	
Palladium.		+ 1500	
Platine.		+ 1775	
Iridium.		+ 1950	

des températures réalisables depuis — 203°, point de fusion de l'azote solide, jusqu'à + 1775°, point de fusion du platine.

29. Fusion de quelques substances facilement décomposables. — La chaleur produit souvent la décomposition des corps avant que le point de fusion soit atteint : tels sont la craie, la houille, la corne et un très grand nombre de matières organiques. Hall, dans l'intention de confirmer la théorie géologique de Hulton, introduisait ces substances dans des tubes de porcelaine ou de fer hermétiquement clos, de manière que les gaz provenant d'une petite portion décomposée exerçaient une pression suffisante pour entraver la décomposition. La craie entre ainsi en fusion et prend souvent, après refroidissement, l'aspect du marbre saccharoïde[1]. — La présence d'une petite quantité de vapeur d'eau facilite l'action : c'est dans ces conditions que l'on se place pour fondre et mouler la corne.

30. Fusion des alliages. — La température de fusion complète des alliages de deux ou plusieurs métaux, invariable pour une composition chimique déterminée, présente la particularité remarquable d'être généralement plus basse que celle des métaux composant l'alliage. Le tableau suivant met ce résultat en évidence; on y remarquera particulièrement le composé $Pb\,Sn\,Bi^4$, fusible à 94°[2].

[1] A. Daguin, *Traité de physique*, 3e édit., t. II, p. 285.
[2] Jamin et Bouty, *Cours de physique de l'École polytechnique*, t. II, 4e édit., p. 92.

POINTS DE FUSION DES ALLIAGES

Sn 237°,5 Pb 326°,2 Bi 266°,8

Sn^5Pb	194°	Sn^3Bi.	200°
Sn^4Pb	189	Sn^2Bi.	167
Sn^3Pb	186	Sn Bi	141
Sn^2Pb	196	$PbSn^4Bi^5$ . . .	118,9
Sn Pb.	241	$Pb^2Sn^3Bi^5$ . . .	100
$SnPb^3$	289	$PbSnBi^4$ . . .	94

La fusion *complète* des alliages est d'ordinaire précédée d'une fusion *partielle* ou au moins du ramollissement de toute la masse. Il se produit sans doute un partage de l'alliage en deux autres, de composition chimique différente, et dont l'un, plus fusible, s'écoule en produisant le phénomène de la *liquation*, si toutefois il est en suffisante proportion. On sait le parti que la métallurgie tire de cette propriété dans le traitement du cuivre noir pour en extraire l'argent qu'il contient[1]. Quand l'alliage plus fusible qui s'est spontanément formé est en moindre abondance, la masse totale ne fait que se ramollir et prend l'aspect d'un amalgame ou d'un mortier. Enfin si la température s'élève davantage, elle atteint le point de fusion de l'alliage le moins fusible et la liquéfaction devient complète.

31. Fusion des sels. Fusion des mélanges. — La plupart des sels minéraux entrent en fusion à une température invariable pour chacun d'eux, pourvu qu'ils soient chimiquement purs. La présence de traces de sel étranger suffit pour faire varier le point de fusion. C'est qu'en

[1] V. Regnault, *Cours élémentaire de chimie*, 3e édit., t. III, p. 2?0.

effet, il résulte des recherches de M. Étard et de M. Maumené que les mélanges de sels se comportent à peu près comme les alliages : c'est ainsi que le point de fusion de l'azotate de potassium étant + 327°, celui de l'azote de sodium + 298°, un mélange des deux sels à équivalents égaux entre en fusion à + 215°, d'après M. Étard, ou à + 219° d'après M. Maumené[1] : l'abaissement du point de fusion au-dessous de celui du sel le plus faible est donc d'environ 80°.

Les mélanges d'acides gras offrent, selon M. Heintz, la même particularité que les alliages : le point de fusion du mélange est moins élevé que celui de chacune des substances qui entrent dans sa composition. L'acide stéarique fond à 69°, l'acide palmitique à 62° ; un mélange de 3 parties du premier et 7 du second est déjà fusible à 55°.

32. Changements de volume pendant la fusion. — L'accroissement de volume par l'action de la chaleur étant un phénomène général applicable aussi bien aux solides qu'aux liquides, la dilatation d'un même corps à ces deux états successifs peut se représenter par deux branches de courbe qui se réduiraient à deux droites si la dilatation était régulière. Les deux branches de courbe doivent évidemment se raccorder en regard du point de fusion. Or, ce raccordement doit se produire de manières fort différentes suivant les corps : on sait, en effet, que pendant la fusion de la plupart d'entre eux, tels que le plomb, l'étain, les parties encore solides se maintiennent

[1] E. Maumené, *Sur la fusibilité des sels (Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1883, t. XCVII, p. 45).

au fond du vase sous le liquide de fusion ; celui-ci a donc une densité moindre que le solide, pris à la même température. Au contraire, d'autres corps solides, la glace, le bismuth, l'antimoine, l'argent, le bronze à canons[1], le bronze phosphoré, la fonte de fer, flottent à la surface du bain de fusion, ce qui accuse leur moindre densité : ici il y a eu contraction *à la suite* du phénomène de fusion. Mais que s'est-il produit *pendant* la fusion ? Le changement de volume est-il brusque ou continu ? La méthode de Dulong pour la mesure de la dilatation des solides est applicable à cette étude : On introduit dans un réservoir en verre un poids p de la substance dont la densité est d ; on achève de remplir le réservoir avec un poids p' d'un liquide inactif de densité connue d', et l'on mesure le poids p'' du liquide expulsé, soit pendant que la substance encore liquide se dilate, soit quand elle fond sans changement de température, soit enfin lorsqu'on la chauffe à l'état liquide ; la dilatation totale x est alors exprimée par la formule connue[2] :

$$[3] \quad \frac{p}{d}(1+x) + \frac{p'}{d'}(1+\Delta_t) - \left(\frac{p}{d}+\frac{p'}{d'}\right)(1+kt) = \frac{p''}{d'}(1+\Delta_t)$$

33. — M. H. Kopp[3] a remplacé la méthode précé-

[1] W. J. Millar, *Association britannique (Journal de physique*, 2e série, 1885, t. IV, p. 377).

[2] Jamin et Bouty, *Cours de physique de l'École polytechnique*, t. II 4e édition, 1885, p. 69.

[3] H. Kopp, *Liebig's Annalen*, t. XCIII. — *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLVII, p. 291 ; 1856.

dente, fondée sur la mesure des poids, par une méthode plus parfaite fondée sur celle des volumes. Le corps solide est introduit dans un petit tube à essai fermé à sa partie supérieure par un bouchon que traverse un tube étroit gradué comme la tige d'un thermomètre. On remplit l'appareil à l'aide d'un liquide tel que l'huile d'olive, l'essence de térébenthine, l'acide sulfurique, et qui ne doit ni attaquer ni dissoudre le corps qu'il baigne. L'instrument est successivement porté à 0°, puis à des températures voisines du point de fusion, et l'on observe chaque fois le niveau de la colonne liquide.

Soient u_0 et v_0 les volumes à 0° du corps et du liquide qui l'entoure, calculés à l'aide des densités et par des pesées ;

α_t et k_t la dilatation du liquide et du verre entre 0° et $t°$;

ε l'augmentation de volume que subit, entre les mêmes limites de température, la masse du corps occupant l'unité de volume à 0°, quelle que soit la cause de cette augmentation ;

v le volume à 0° d'une division de la tige ;

n le nombre de divisions dont s'avance la colonne liquide quand l'instrument passe de 0° à $t°$.

En écrivant que le volume du contenu égale celui du contenant, on obtient l'égalité suivante :

$$[4] \quad u_0(1+\varepsilon_t)+v_0(1\ \alpha_t)=(u_0+v_0+nv)(1+k_t)$$

On en déduit la valeur de ε_t.

On trouve ainsi qu'entre deux températures t' et t'' très voisines et prises de part et d'autre du point de fusion, la quantité ε_t subit une variation rapide ; la différence

($\varepsilon^{t''} - \varepsilon_{v}$) est l'accroissement de volume (positif ou négatif), qu'éprouve, par suite de la fusion, la masse du corps occupant l'unité de volume à 0°.

Le tableau suivant donne les principaux résultats obtenus ainsi ; la dilatation est exprimée en prenant pour unité le volume à 0°.

	$\varepsilon_{t''} - \varepsilon_{t'}$	POINT DE FUSION
Phosphore.	+ 0,034 3	44°,2
Soufre.	+ 0,050 0	115°
Acide stéarique	+ 0,110 0	70°
Stéarine	+ 0,049 6	60°
Ca Cl + 6 HO . . .	+ 0,069 5	29°

E. Wiedemann [1], en appliquant cette méthode du thermomètre à tige au zinc plongeant dans l'huile, a trouvé une augmentation de 1,7 à 2,2 pour 100. Il en est de même pour la soudure des plombiers.

La méthode du thermomètre à tige fournit également le coefficient de dilatation du corps sous les deux états solide et liquide ; pour un même corps ils diffèrent d'ordinaire l'un de l'autre ; ainsi le phosphore solide a pour coefficient de dilatation 0,000 383, et le phosphore liquide 0,000 506.

34. — La contraction de la glace pendant sa fusion a été étudiée surtout par MM. Brunner, Bunsen, Kopp, Ermann [2], Rossetti, Dufour. D'après ce dernier, le poids spécifique relatif de la glace à 0° est 0,9177. Comme

[1] E. Wiedemann, *Wied. Ann.*, t. XX, p. 228 ; 1883, et *Journal de physique*, 2e série, 1884, t. III, p. 148.
[2] G. A. Ermann, *Annales de Poggendorff*, t. IX ; *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. XL, p. 167 ; 1829.

celui de l'eau liquide à 0° est 0,9999, ou, selon M. Rossetti, 0,999 871, on voit que pendant la solidification il se produit une expansion égale à

$$\frac{0,9999}{0,9177} - 1 = 0,0896$$

pour la masse d'eau qui occupe à l'état liquide l'unité de volume à 0°.

35. Influence de la pression sur le point de fusion. — En suivant un raisonnement fondé sur les principes de la thermodynamique, M. James Thomson [1] énonçait, en 1850, la proposition suivante : *Les substances qui augmentent de volume en se liquéfiant doivent avoir leur point de fusion élevé par une augmentation de la pression qu'elles supportent ; au contraire, les substances qui diminuent de volume en se liquéfiant ont leur point de fusion abaissé par la pression.*

Sir William Thomson [2] essaya de vérifier ces prévisions en ce qui concerne la glace ; il employait un piézomètre d'Œrsted contenant de l'eau au fond de laquelle de la glace est maintenue immergée ; un thermomètre marque 0° sous la pression atmosphérique et s'abaisse à — 0°,049 et à — 0°,129 sous les pressions de 8 et de 16 atmosphères. Une pression de 1 atmosphère, ou de 10.334 kg. par mètre carré, abaisse donc le point de fusion de la glace

[1] James Thomson, *Transactions philosophiques de la Société royale d'Édimbourg*, t. XVI, et *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXXVII ; *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXXV, p. 76 ; 1852.

[2] William Thomson, *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXXVII, et *Ann. de chimie et de physique*, 3e série, t. XXXV, p. 381 ; 1852.

de 0°,0075. La théorie[1] indique 0°,006 886, nombre peu différent de celui que fournit l'expérience, et qui confirme entièrement les prévisions de M. James Thomson.

Depuis ces recherches, M. Mousson[2] est parvenu à liquéfier un cylindre de glace maintenu à — 20° par une pression qu'il évalue à 13 000 atmosphères.

36. — La vérification de la formule de J. Thomson exigeait l'étude de substances qui, comme le blanc de baleine, la paraffine, présentent, contrairement à la glace, une dilatation pendant la fusion. Ces recherches ont été faites

1 Soit $f(p, t) = o$ la relation qui unit la tempé rature t de fusion à la pression p; appelons u le volume spécifique du solide, u' celui du liquide de fusion, m et m' les chaleurs spécifiques du solide et du liquide dans les conditions de l'expérience, L la chaleur latente de fusion. La fusion d'un corps étant un phénomène réversible, on peut lui appliquer les principes de la théorie mécanique de la chaleur, comme on le fiat pour la vaporisation (Voir : Jamin et Bouty, *Physique*, t. II, 4e éd., p. 91), et écrire $L = \frac{T}{E}(u' - u)\frac{dp}{dt}$, T étant la température absolue, et E l'équivalent mécanique de la chaleur. L est positif pour tous les corps connus; les deux facteurs $u' - u$ et $\frac{dp}{dt}$ sont de même signe. Pour l'eau, le volume u' du liquide est moindre que le volume u de la glace; $\frac{dp}{dt}$ est négatif, c'est-à-dire qu'à un accroissement de la pression correspond un abaissement de la température de fusion. C'est ce que montre l'expérience. Pour les corps qui augmentent de volume en fondant, $\frac{dp}{dt}$ sera positif, ce qui est aussi conforme à l'expérience. D'ailleurs la formule ci-dessus permet de calculer $\frac{dp}{dt}$ à l'aide des valeurs de L et de $u' - u$. Si l'on y remplace $\frac{dp}{dt}$ par une variation finie $\frac{\delta p}{\delta t}$ et qu'on prenne pour unités le mètre et le kilogramme, on trouve pour une variation de 1 atmosphère, c'est-à-dire pour $\delta p = 10333$, la valeur :

$$\delta t = - \frac{273.0,001\ (1 - 0,917)\ 10333}{425 \times 80} \doteq - 0,006886$$

nombre peu différent de — 0,0075 fourni par l'expérience de William Thomson.

2 Mousson, *Annales de Poggendorff*, t. CV; *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LVI. p. 252; 1859.

par Bunsen[1] et par M. Hopkins[2] qui les fit porter sur trois autres substances, la cire, la stéarine, le soufre. Bunsen employait une sorte de gros thermomètre dont la chambre contenait de l'air et dont le réservoir se prolongeait en un tube deux fois recourbé à angle droit ; la dernière portion de celui-ci contenait la substance dont le volume était limité par du mercure remplissant presque tout l'appareil. Si l'on chauffait le réservoir, le mercure en se dilatant comprimait la substance, et la pression produite s'évaluait par la diminution du volume de l'air de la chambre thermométrique. Voici les résultats obtenus :

POINTS DE FUSION

PRESSION	BLANC DE BALEINE	PRESSION	PARAFFINE
1 atm	47°,7	1 atm	46°,3
29	48,3	85	48,9
96	49,7	100	49,9
156	50,9		

Le mode expérimental adopté par M. Hopkins différait du précédent : la substance était comprimée dans un cylindre métallique, et le moment de la fusion indiqué arp la chute d'une balle de fer. Voici les nombres de M. Hopkins :

POINTS DE FUSION

PRESSION	BLANC DE BALEINE	CIRE	STÉARINE	SOUFRE
1 atm	51°	64°,5	72°,5	107°
519	60	74,6	73,6	135,2
792	80,2	80,2	79,2	140,5

[1] Bunsen, *Ann. de Poggendorff*, t. LXXXI, et *Ann. de chimie et de physique*, 3e série, t. XXXV, p. 83 ; 1852.
[2] Hopkins, *Dingler's Polytechniche Journal*, t. CXXXIV, p. 314.

On voit que tous ces résultats sont bien dans le sens prévu par la théorie.

37. Chaleur de fusion. — Lorsqu'une source de chaleur d'intensité constante détermine la fusion d'un solide, la température du mélange de solide et de liquide n'en reste pas moins invariablement fixée au même point, ainsi que l'expriment les lois de fusion. La chaleur que la source continue à fournir ne se manifeste plus par une élévation de température ; on l'appelle encore souvent *chaleur latente*, comme si, dissimulée à nous, elle persistait en tant que chaleur. Mais il est visible qu'elle a disparu et a été remplacée par une quantité équivalente de *travail*, puisqu'elle réduit presque à rien la cohésion du solide qui se liquéfie. La quantité de chaleur ainsi transformée varie d'une substance à l'autre et constitue pour elle une propriété spécifique. *On appelle chaleur de fusion d'un solide le nombre de calories qu'il faut donner à 1 kilogramme de ce corps pris à son point de fusion pour le transformer en une même masse de liquide à la même température.*

38. Mesure des chaleurs de fusion. — Deux cas se présentent suivant que le corps considéré est liquide ou bien solide à la température ordinaire.

1° *Cas des liquides.* — On prend un poids p de ce corps et on en détermine la solidification par refroidissement jusqu'à t degrés ; on l'introduit alors dans un calorimètre contenant de l'eau préalablement échauffée à une température T supérieure au point de fusion τ de la substance. Le corps 1° s'échauffe jusqu'au point de fusion τ en absorbant $p\,c\,(t + \tau)$; 2° il fond et absorbe $p\,x$; 3° il se met en équilibre avec l'eau qui arrive à une

température stationnaire θ, et il gagne $p\,c'\,(\theta - \tau)$. Si donc on représente par P le poids du calorimètre évalué en eau, l'équation

$$[5] \quad p\,c\,(t-\tau) + p\,x + p\,c'\,(\theta-\tau) = P\,(T-\theta)$$

permettra de déterminer la chaleur de fusion x si l'on connaît les deux chaleurs spécifiques c et c' à l'état solide et à l'état liquide, et la valeur P du calorimètre évalué en eau.

Cette méthode a été appliquée par MM. de la Provostaye et Desains à la mesure de la chaleur de fusion de la glace ; le nombre obtenu est 79,25.

39. 2° *Cas des solides.* — Pour mesurer la chaleur de fusion des substances solides à la température ordinaire, on met à profit l'égalité entre la chaleur de fusion et la chaleur de solidification du même corps, et l'on mesure cette dernière. On liquéfie d'abord un poids p du corps en le portant à une température t sensiblement supérieure au point de fusion, puis on le plonge dans le calorimètre dont on note le réchauffement jusqu'à la température maxima θ. Le calorimètre évalué en eau P a alors gagné $P\,(\theta - T)$ calories, et le corps a perdu successivement : 1° sa chaleur spécifique c' de liquide entre t et la température τ de solidification, c'est-à-dire $p\,c'\,(t-\tau)$; 2° sa chaleur de solidification, égale à celle de fusion, $p\,x$; 3° sa chaleur spécifique c de solide entre les limites T et θ, c'est-à-dire $p\,c\,(\tau - \theta)$. En égalant la chaleur gagnée par le calorimètre et la chaleur perdue par le corps, on obtient l'équation

$$[6] \quad pc'(t-\tau)+px+pc(\tau-\theta)=P(\theta-T)$$

qui fait connaître la chaleur de fusion x connaissant les deux chaleurs spécifiques c et c' du corps solide et liquide.

40. Les calorimètres usités sont extrêmement variables de forme ; on doit surtout à Regnault et à M. Berthelot des appareils d'une grande perfection et s'adaptant à tous les besoins [1]. Dans la pratique, des difficultés surgissent lorsque le corps subit la fusion pâteuse, ou quand des anomalies, telles que la surfusion, se présentent. Parfois, comme cela a lieu pour l'hydrate de chloral [2], la fusion et la solidification ne sont nullement réciproques. La chaleur de fusion est la seule qui soit rigoureusement définie et mesurable ; la chaleur de solidification variant fréquemment avec les conditions de l'expérience.

41. Tableau des chaleurs de fusion. — Le tableau I que nous reproduisons plus loin, d'après l'*Annuaire du Bureau des longitudes* pour l'année 1886, contient la chaleur de fusion des éléments des corps et de quelques composés. La colonne des chaleurs de fusion indique les nombres de calories qui correspondent à 1 gramme de matière. Ils sont compris entre $0^{cal},13$, chaleur de fusion du brome, et $23^{cal},9$, chaleur de fusion du phosphate de soude hydraté ; ce dernier nombre est 183 fois plus grand que le précédent.

[1] Voir Berthelot, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, Paris 1879, t. I, depuis p. 139 jusqu'à p. 274.

[2] *Ibidem*, t. I, p. 282, et Berthelot, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1877, t. LXXXV, p. 648.

Les températures de fusion inscrites dans la colonne voisine sont dues aux auteurs des mesures calorimétriques ; elles ne concordent pas toutes exactement avec celles du Tableau des points de fusion.

42. Loi empirique de Person. — M. Person a donné en 1847 une formule empirique liant la chaleur latente de fusion aux chaleurs spécifiques du corps aux deux états solide et liquide. Cette formule conduirait à admettre que pour tous les corps la chaleur de fusion devient nulle à — 160°. Bien qu'elle n'ait, dans le cas de la fusion pâteuse et même dans celui des métaux, qu'une valeur assez restreinte, elle a permis de calculer la chaleur latente normale de corps pour lesquels l'observation directe était impossible.

M. Person déterminait, par la méthode calorimétrique décrite (§ 39), la chaleur spécifique c', à l'état liquide, de corps pour lesquels les travaux de Regnault avaient fait connaître la chaleur spécifique c à l'état solide. Il faisait deux mesures en portant le corps à deux températures initiales aussi différentes que possible, et obtenait deux équations de la forme [6] ; il corrigeait d'ailleurs, par la loi de Newton, la température finale observée. On connaît ainsi deux points de la branche de courbe qui représente l'état du corps un peu au-dessus du point de fusion ; celle qui figure l'état du corps au-dessous du même point est d'ailleurs connue. La loi de Person, interprétée graphiquement, revient à remplacer les deux branches de courbe par deux droites qui en diffèrent peu, en limitant chacune d'elles à leur intersection avec l'ordonnée du point de fusion, puis à joindre ces deux intersections par le segment d'ordonnée

qu'elles comprennent. En réalité, les deux branches de courbe se raccordent par une partie à double courbure dont le point d'inflexion est sur l'ordonnée du point de fusion [1].

43. Dissolution des corps solides. — Nous venons d'étudier la transformation des solides en liquides sous l'action de la chaleur seule. Il existe d'autres agents qui déterminent une transformation analogue : tels sont certains liquides ou même quelques gaz, dépourvus d'action chimique énergique sur le solide considéré. On donne le nom de *dissolution* à cette liquéfaction du solide par le simple contact du liquide, et l'on appelle *coefficient de solubilité* d'un solide, le poids maximum de ce corps qui peut être dissous par l'unité de masse du dissolvant, à la température que l'on considère.

44. Mesure du coefficient de solubilité. — On abandonne pendant plusieurs heures un excès de substance pulvérisée au contact du dissolvant maintenu à la température voulue, et l'on a soin d'agiter fréquemment le mélange. On vérifie qu'il reste du solide non dissous, et l'on décante le liquide clair ou bien on jette le tout sur un filtre. On pèse une quantité arbitraire de la solution saturée, et l'on détermine le poids de matière dissoute, soit en évaporant à siccité, soit en précipitant la dissolution par un réactif approprié [2].

45. Courbes de solubilité. — L'influence d'une

[1] Person, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXI, p. 245; t. XXIV, p. 129; et t. XXVII, p. 250; 1847 à 1849.

[2] Voir Regnault, *Cours élémentaire de chimie*, 3e édit., t. II, p. 69.

élévation de température a le plus souvent pour effet d'accroître le coefficient de solubilité des corps. Supposons que l'on ait déterminé la solubilité d'un même sel dans l'eau, pour toutes les températures, depuis les plus basses jusqu'à celle où sa dissolution saturée entre en ébullition sous la pression ordinaire : on pourra représenter les relations de la solubilité avec les températures par une courbe graphique, en comptant les températures sur la ligne des abscisses, et portant sur les ordonnées correspondantes des longueurs proportionnelles aux quantités de sel dissoutes par le même poids d'eau. Il suffit de huit ou dix de ces opérations pour déterminer la *courbe de solubilité* avec exactitude.

Si l'on étudie les courbes construites par Regnault [1], on constate que celles du sulfate de potassium, du sulfate de magnésium anhydre, du sulfate de zinc anhydre, des chlorures de potassium, de baryum et de sodium, sont presque rectilignes, ce qui montre que pour ces substances la solubilité croît régulièrement avec la température ; la courbe du chlorure du sodium se distingue par la faible inclinaison sur la ligne des abscisses : le sel marin n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid. Presque tous les autres sels ont une autre courbe plus ou moins semblable à une branche de parabole ayant pour axe la ligne des ordonnées et tournant sa convexité vers celle des abscisses : leur solubilité croît donc très vite quand la température s'élève régulièrement. On sait combien sont précieuses pour la préparation industrielle

[1] Regnault, *Cours élém. de chimie*, 3e édit., t. II, p. 70.

et la purification des sels, les différences de solubilité de ces corps à diverses températures.

Les variations de solubilité avec la température ont été étudiées à nouveau par M. de Coppet [1] ; mais aucune loi de quelque généralité n'a encore été découverte, et l'on doit se contenter de l'emploi des courbes précédentes, ou encore de celles qu'a obtenues récemment M. A. Étard en inscrivant le poids de sel anhydre contenu dans 100 grammes de dissolution [2].

46. Chaleur de dissolution. — Lorsque l'action du dissolvant ne produit aucune combinaison chimique, le phénomène de dissolution s'accompagne d'une absorption de chaleur, ce qui le rapproche de la fusion : l'énergie nécessaire pour rompre la cohésion du solide et l'amener à l'état liquide a été empruntée à la chaleur propre du mélange, qui s'est refroidi. Mais le plus souvent, à cette dissolution physique se superpose un phénomène chimique de combinaison ; la chaleur se dégage, et l'on n'observe qu'un phénomène différentiel. De plus, la quantité de chaleur absorbée pendant la dissolution ne dépend pas seulement du poids du corps dissous, mais aussi de la quantité du dissolvant employé. Il semble que le solide éprouve d'abord une sorte de fusion suivie bientôt de *diffusion* du liquide résultant dans la masse du dissolvant.

Il est parfois possible de trouver quelle part revient dans la dissolution à l'action physique proprement dite et

[1] De Coppet, *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XXX, p. 411, 1883.

[2] A. Étard, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1884, t. XCVIII, p. 993.

à la combinaison qui l'accompagne : on détermine la chaleur de dissolution du sel anhydre, celle de l'hydrate du même corps contenant le même poids de substance anhydre, et l'on en déduit la chaleur dégagée par la combinaison chimique.

M. Berthelot a donné un tableau des chaleurs de dissolution d'un grand nombre de substances, et notamment des sels haloïdes et composés analogues[1].

47. Mélanges réfrigérants. — La plupart des sels hydratés et beaucoup de sels anhydres produisent en se dissolvant dans l'eau ou certains autres liquides, un abaissement de température souvent utilisé. Les *mélanges réfrigérants* les plus simples ne sont que des dissolutions. Si l'on remplace l'eau par de la neige ou de la glace, celle-ci devra aussi pour fondre absorber de la chaleur, et la température du mélange s'abaissera davantage.

Les mélanges réfrigérants les plus faciles à préparer sont les suivants[2] :

MÉLANGES RÉFRIGÉRANTS

SUBSTANCES	PROPORTIONS	ABAISSEMENT DE TEMPÉRATURE
Neige ou glace pilée. . . .	2 parties	+ 10° à — 0°2
Sel marin.	1 —	
Neige ou glace pilée. . . .	2 —	— 20 à — 55
Chlorure de calcium cristallisé.	3 —	
Eau.	1 —	+ 10 à — 16
Nitrate de potasse.	1 —	

[1] BERTHELOT, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. Ier, p. 527 et suivantes.

[2] WUNDT, MONOYER et IMBERT, *Physique médicale*, 2e édit., p. 594.

SUBSTANCES	PROPORTIONS	ABAISSEMENT DE TEMPÉRATURE
Sulfate de soude cristallisé. .	3 —	+ 10° à — 19
Acide nitrique.	2 —	
Sulfate de soude cristallisé. .	8 —	+ 10 à — 17
Acide chlorhydrique. . . .	5 —	
Eau.	1 —	+ 10 à — 16
Nitrate d'ammoniaque. . .	1 —	
Phosphate de soude. . . .	9 —	+ 10 à — 29
Acide nitrique étendu. . .	4 —	

48. Applications relatives à la fusion. — La fixité du point de fusion d'un même corps, quelle que soit sa provenance, naturelle ou artificielle, quel que soit le point du globe où l'on opère, a reçu des applications importantes : celui de la glace est pris comme origine des températures, et correspond à 273° C. au-dessus de zéro absolu, considéré en thermodynamique. Celui de certaines substances est caractéristique, ou bien sert de garantie de pureté et peut révéler des mélanges : ainsi la présence dans l'azotate de potassium ou dans l'azotate d'argent, de traces d'autres sels, a pour effet d'abaisser leur point de fusion. La pureté des huiles, de la cire, du beurre, peut se vérifier par la mesure du point de fusion : la cire jaune fond à 76°,2; la paraffine à 43°,7; le mélange des deux fond bien au-dessous de 76°. Le beurre, dont la pureté intéresse l'hygiène, est souvent fraudé avec de la margarine incorporée mécaniquement : le point de fusion de celle-ci est plus élevé que 30°, point de fusion du beurre. En portant dans une étuve à 32° environ la substance incriminée, les fragments de margarine mal incorporés peuvent être séparés du beurre

fondu. L'emploi si fréquent des corps gras dans les pansements est dû autant à leur facile fusibilité qu'à leur rôle protecteur et adoucissant.

49. — La constance de température du mélange de solide et de liquide pendant toute la durée de la fusion, et l'absorption par le solide de sa chaleur de fusion, trouvent une application fréquente en hygiène et en médecine : l'emploi de la glace pour obtenir des boissons froides, pour combattre les inflammations, pour calmer la douleur, pour atténuer ou abolir localement la sensibilité, est fondé sur le principe des chaleurs de fusion. En l'absence de glace, qui donne une température connue, on peut recourir à l'un des mélanges réfrigérants signalés plus hauts; mais il devient nécessaire d'en surveiller de près l'action à l'aide du thermomètre, et de ne jamais appliquer un froid trop intense. Il est souvent commode d'enfermer la glace ou le mélange réfrigérant dans une vessie naturelle ou dans un sac de caoutchouc.

Gariel [1] a construit un bonnet qui permet d'établir un courant continu avec de l'eau glacée. Ce bonnet est constitué par un double sac en caoutchouc circonscrivant une cavité dans laquelle est placée de l'eau glacée ou de la glace[2]. Le sommet de l'appareil porte un trou fermé par un bouchon ordinaire, si l'on se sert de glace. Si on emploie l'eau glacée, on ferme cette ouverture par un bouchon que traversent deux tubes, l'un communiquant avec un réservoir placé au-dessus du bonnet, l'autre se

[1] Dechambre, *Dictionnaire encyclopédique des sciences médicales*, article Réfrigérants.

[2] A. Jamain et F. Terrier, *Manuel de petite chirurgie*, 5e éd., 1873, p. 66.

rendant dans un récipient inférieur ; de cette manière on peut renouveler constamment et sans dérangement l'eau renfermée dans le bonnet avant qu'elle ait eu le temps de s'échauffer. Deux attaches latérales servent à fixer l'appareil sous le menton.

50. — Les particularités les moins importantes à première vue acquièrent une valeur extrême lorsqu'elles portent sur une substance très abondante. C'est ainsi que l'anomalie offerte par la glace d'éprouver en fondant une contraction, lui permet de rester à la surface des eaux. Il est aisé de concevoir le profond bouleversement des conditions géologiques et biologiques qui résulterait de l'absence de l'anomalie signalée. — C'est à une anomalie du même ordre que le bronze des canons, le bronze phosphoré, la fonte de fer, doivent leurs qualités précieuses de prendre les empreintes les plus délicates du moule.

Comme exemple des services que peut rendre la connaissance exacte du point de fusion, citons, d'après M. H. Buignet, quelques essais sur la pureté de produits fréquemment surchargés de matières étrangères.

Le *beurre de cacao* fond à 30°, tandis que les matières qu'on y mêle souvent, telles que le suif ou la cire, fondent à un degré beaucoup plus élevé. On peut donc juger de son état d'impureté d'après le retard qu'il éprouve dans son point de fusion. Il en est de même du *beurre de muscade* qui fond à 31°. Les falsifications qu'on lui fait subir, soit en le privant de son huile volatile, soit en y mêlant de la cire jaune ou du suif, ont pour effet d'en élever le point de fusion.

L'*ambre gris* fond vers 100° quand il est pur. S'il est

falsifié par de la cire ou par des résines odorantes, son point de fusion se trouve avancé, et d'autant plus que la proportion de substance frauduleuse est plus considérable.

La *cire pure* a son point de fusion à 76° pour la cire jaune, et 68° pour la cire blanche. Si, comme on l'a souvent constaté, elle est falsifiée par du suif, elle fond à une température plus basse. Cette température indique la proportion de suif ajoutée.

Le *blanc de baleine* est quelquefois fraudé par de la cire, du suif, des matières grasses de natures diverses. Il en résulte une élévation ou un abaissement du point de fusion qui est 49°.

Le *camphre ordinaire* fond à 175°, et il se distingue par ce caractère du camphre artificiel qui fond à 150°.

Diverses résines, telles que le baume de Tolu, la résine de Scamonée, la résine de Jalap, peuvent être également reconnues par le point de fusion qui est spécifique et caractéristique pour chacune d'elles.

Les *alcaloïdes*, dont il est essentiel de pouvoir apprécier la pureté, fondent à des degrés divers suivant leur nature; et la détermination, d'ailleurs si facile, de leur point de fusion, ajoute un caractère d'une grande valeur à ceux que la chimie indique pour établir entre eux des distinctions nettes et certaines.

51. Applications relatives à la dissolution. — Il n'y a guère de phénomène physiologique, ayant pour siège l'organisme animal ou végétal, qui ne présente quelque application des lois de dissolution : c'est ainsi que l'absorption par les racines exige la dissolution des matériaux en contact avec elles, et l'on sait le rôle capital

que joue, pour activer cette dissolution, le gaz acide carbonique excrété par les extrémités radicellaires. Mais dans les phénomènes biologiques l'importance de l'acte chimique fait oublier le phénomène physique proprement dit.

Les *mélanges réfrigérants* sont une application directe et usuelle des lois de dissolution. Nous avons donné, page 46, un tableau de ceux dont l'emploi est le plus fréquent. La figure 1 représente un appareil très usité dans l'économie domestique pour obtenir rapidement un bloc de glace, ou la congélation d'une substance quelconque. L'eau ou la substance est introduite dans le vase conique qui occupe le centre de la figure. On a d'ailleurs rempli à moitié le cylindre extérieur de mélange réfrigérant : nitrate d'ammonium et eau, ou bien sulfate de sodium cristallisé et acide chlorhydrique. Un double agitateur, mis en mouvement de rotation à l'aide d'une manivelle, active la dissolution du sel et l'abaissement de température qui en résulte.

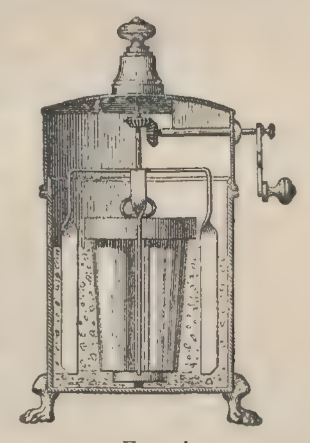


Fig. 1.
Glacière domestique[1].

[1] La figure 1, ainsi que celles qui représentent les expériences de M. Gernez, sur l'ébullition, les appareils de MM. Cailletet et Wroblewski sur la liquéfaction des gaz, ont été mises obligeamment à notre disposition par M. E. Ducretet, constructeur de ces mêmes appareils.

III

SOLIDIFICATION

52. — La *solidification* est la transformation d'un liquide en solide. Ce phénomène, inverse de celui de la *fusion*, est le plus souvent provoqué par un abaissement de température. Les lois qui le régissent correspondent exactement à celles de fusion et s'établissent d'une manière analogue.

Première loi : *Un liquide se solidifie à une température invariable appelée point de solidification, qui est le même que celui de fusion.*

Deuxième loi : *La température d'un liquide qui se solidifie reste invariable pendant toute la durée du phénomème, malgré les causes extérieures de refroidissement.*

Troisième loi : *Pendant la solidification, le*

liquide dégage une certaine quantité de chaleur, dite de solidification, égale à celle de fusion.

On voit qu'il y a réciprocité complète entre les deux phénomènes de fusion et de solidification ; mais nous rencontrerons ici des irrégularités et des anomalies que ne présente pas la fusion.

La première loi nous montre qu'à la température de fusion chaque corps existe à la fois sous les deux états, solide et liquide. — Le tableau de fusion I est donc en même temps celui de solidification.

53. — La fixité de température pendant la solidification se vérifie par des mesures thermométriques directes lorsqu'on opère sur des corps facilement fusibles. Pour les températures élevées, on peut se contenter de vérifier la constance du rayonnement, ainsi que l'a fait M. Violle au cours de ses recherches pour la détermination de l'unité de lumière : pendant la solidification d'un bain d'argent fondu, la chaleur dégagée compense sensiblement celle qui se perd par rayonnement, de telle sorte qu'une pile thermo-électrique maintenue à une distance invariable de la surface incandescente, fournit au galvanomètre un courant constant durant toute la solidification. En examinant le phénomène de plus près, M. Violle[1] a vu cependant une légère augmentation de radiation au moment même où la solidification commence sur les bords du vase, puis un état stationnaire pendant tout le temps que le métal solidifié gagne des bords vers le centre, et enfin un léger accroissement quand le centre se solidifie.

[1] J. Violle, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1833, t. XCVI, p. 1033.

A partir de l'instant où la solidification est totale, un brusque décroissement du courant indique le refroidissement du solide.

54. Solidification pâteuse. — Certains corps, signalés plus haut comme présentant la fusion pâteuse, suivent les mêmes phases, en ordre inverse lorsque, après fusion, on les abandonne à un refroidissement progressif : on profite de leurs divers degrés de viscosité pour les travailler. Le verre, le platine, le fer, sont dans ce cas. On peut y joindre l'acide borique, l'acide phosphorique, la résine, la gutta-percha, et une nombreuse liste de corps gras. Pour tous ces corps il devient difficile de mesurer leur chaleur de solidification en raison de la lenteur du phénomène.

55. Solidification des alliages. — Lorsqu'on abandonne un alliage fondu à un refroidissement spontané, on voit d'abord le thermomètre baisser régulièrement ; bientôt il devient stationnaire ; parfois même la température s'élève un peu et redevient fixe, tandis qu'une partie de l'alliage se soldifie : un alliage partiel, moins fusible que l'alliage primitif, a pris ainsi naissance. La température baisse de nouveau régulièrement tant que la solidification est suspendue ; mais elle redevient constante pendant la solidification d'un second alliage plus fusible que le premier, et d'ordinaire plus riche que lui en celui des métaux de l'alliage primitif dont la fusibilité est la plus grande. Le même phénomène thermique se reproduit autant de fois qu'un alliage partiel, véritable combinaison de métaux, a pu se former. Lorsque le plus fusible des alliages possibles commence à se solidifier, la température redevient encore stationnaire, puis s'abaisse régulièrement

à partir de l'instant où la solidification est complète. — Rudberg[1] a trouvé qu'avec deux métaux, tels que le plomb et l'étain, l'un des points de fusion, le plus faible, est égal à 187°, quelles que soient les proportions des métaux ; le second, plus élevé, est au contraire variable avec la composition de l'alliage; mais il s'approche du premier et se confond avec lui quand la formule chimique de l'alliage converge vers $Pb\ Sn^3$, qui est le véritable alliage chimique. Il en est à peu près de même de tous les alliages; on peut les considérer comme une dissolution d'une ou de plusieurs combinaisons métalliques dans un excès de métal.

56. Surfusion. — *Un liquide maintenu en parfaite immobilité peut souvent être refroidi bien au-dessous de son point de solidification, et conserver cependant son état liquide.* Cette exception à la première loi de fusion a reçu le nom de *surfusion*. Un choc, un ébranlement moléculaire, la vibration du vase ou de l'air avoisinant, le contact d'un solide, la chute d'une poussière, suffisent pour provoquer la solidification rapide de toute la masse.

57. Surfusion de l'eau. — Fahrenheit[2] remplit d'eau un ballon, puis en ferma le col à la lampe ; il put maintenir pendant longtemps la température au-dessous de 0° ; mais dès que la pointe du ballon eut été cassée, il vit l'eau se congeler. Il n'est pas nécessaire que le vase soit hermétiquement clos : une couche d'huile superposée à l'eau suffit pour que l'expérience réussisse. Gay-Lussac

[1] Rudberg, *Annales de Poggendorff*, t. XVIII, p. 240; t. XIX, p. 125, et *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. XLVIII, p. 353; 1831.
[2] Fahrenheit, *Philosophical Transactions*, t. XXXVIII, p. 78; 1724.

parvint à abaisser jusqu'à — 12° de l'eau placée dans ces conditions. La présence d'une couche isolante n'est même pas indispensable pourvu que l'immobilité du liquide soit complète : pendant un hiver rigoureux, la température d'un laboratoire inoccupé s'étant maintenue longtemps aux environs de — 7°, l'eau ordinaire qui remplissait un grand réservoir en zinc n'en était pas moins restée liquide ; lorsqu'on ouvrit le robinet, un jet en sortit et se solidifia instantanément ; en même temps de grosses aiguilles de glace partant du fond et des parois du réservoir se dirigeaient vers le centre de la masse dont la solidification totale eut lieu au bout de dix ou quinze secondes.

Les dimensions du vase ont une influence marquée sur le phénomène : Despretz[1] obtenait la surfusion de l'eau à — 20° dans des tubes à thermomètre, sans recourir à aucune précaution ; on prévoit combien ce fait est important pour protéger les tissus végétaux contre les effets funestes de la congélation.

On réalise dans les laboratoires la surfusion de l'eau au moyen d'une sorte de thermomètre à mercure dont le réservoir occupe l'axe d'un cylindre de verre soudé à la tige. L'espace annulaire contient de l'eau distillée, et l'on a fait le vide par ébullition avant la fermeture à la lampe; on entoure cette eau d'un mélange de glace et de sel; le thermomètre atteint parfois jusqu'à — 12° sans que la congélation se soit effectuée. La moindre agitation détermine une solidification soudaine et le thermomètre remonte brusquement jusqu'à 0°, ce qui limite la quantité de glace formée.

1 Despretz, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. V., p., 19; 1837.

L'eau n'est pas la seule substance qui présente le phénomène de surfusion : l'étain, le salpêtre, le phosphore, la soufre, offrent les mêmes propriétés.

58. Surfusion du phosphore. — Dans un gros tube de verre, à moitié plein d'eau, on introduit des baguettes de phosphore ordinaire et, chauffant au bain-marie, on liquéfie la substance ; on ajoute alors quelques gouttes d'acide azotique très étendu, ou bien une dissolution de bichromate de potassium dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et l'on abandonne le tout au refroidissement. La température peut descendre jusqu'à + 30° et même bien au-dessous sans que la solidification se produise ; mais il suffit d'agiter, ou d'atteindre la surface du phosphore avec l'extrémité d'un fil métallique pour que la solidification soit instantanée. M. Schrœtter a pu même le porter à — 5° sans qu'il cessât d'être liquide.

59. Surfusion du soufre. — Il est peu de substances qui présentent au point de vue physique des propriétés aussi singulières que le souffre. Ce corps, dont le point de fusion est voisin de 113°, peut se fixer en gouttelettes liquides sur la boule d'un thermomètre indiquant de + 10 à + 15°. M. Gernez[1] obtient le même résultat en maintenant les gouttes de soufre fondu au milieu d'une solution de chlorure de zinc de même densité.

60. Vitesse de solidification des corps surfondus. — La solidification d'un corps surfondu s'effectue avec une vitesse constante, ainsi que l'a constaté M. Gernez sur le phosphore, le soufre et quelques autres substances. Pour observer le phénomène, on place les substances à

1 Gernez, *Journal de physique*, 1re série, t. III., p. 18.

l'intérieur de longs tubes en U de faible diamètre (de $1^{mm},4$ à $2^{mm},7$) et aussi minces que possible. Cette *vitesse de solidification*, constante pour une même température initiale du corps en surfusion, augmente d'autant plus que l'écart entre le point de solidification et la température du liquide est plus grand.

C'est ainsi que pour le phosphore M. Gernez obtient les nombres suivants :

TEMPÉRATURE	VITESSE DE SOLIDIFICATION	TEMPÉRATURE	VITESSE DE SOLIDIFICATION
43°,8	$1^{mm},16$	37°,3	$289^{mm},85$
43,55	2,63	36,0	353,35
42,9	8,78	34,2	538,9
42,1	24,1	33,0	628,9
41,4	56,9	31,2	675,7
40,6	88,3	29,0	800,0
39,0	159,7	27,4	952,4
38,0	243,1	24,9	1030,9

La courbe que l'on construirait avec ces nombres, en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les vitesses de solidification, aurait pour asymptotes l'axe des températures et l'ordonnée correspondant à la température de 44°, 2. — La vitesse de solidification du phosphore qui, à 10° en dessous du point de fusion, est de $531^{mm},9$ par seconde, devient à 19°,3 au-dessous de ce point, de plus de 1 mètre par seconde [1].

61. — L'étude de la vitesse de solidification du soufre a conduit M. Gernez à la découverte d'une variété nou-

1 D. Gernez, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1882, t. XCV, p. 1278.

velle d'aspect nacré, distincte du soufre octaédrique ainsi que du soufre prismatique.

Voici un tableau comprenant une série d'observations simultanées, la durée d'immersion dans le bain de fusion ayant été cinq minutes et la température du bain de surfusion 100°,7 [1]:

TEMPÉRATURES DU BAIN DE FUSION	DURÉES D'ALLONGEMENT OCTAEDRES	BAGUETTES NACRÉES	PRISMES
166°	30m 30s	1m 20s	17s 00
185	200.00	11.00	15.86
198	188.00	13.00	15.50
222	118.34	6.00	14.75
258	50.00	6.20	12.92
288,5	31.49	1.59	13.00

Ces résultats ont été obtenus avec des tubes contenant du soufre qui n'avait pas encore été fondu.

62. Mesure du point de solidification. — La figure 2 représente l'un des appareils les plus utiles pour la mesure précise du point de solidification.

Il comprend deux parties : le tube central, et l'enceinte de refroidissement. 1° Le tube V de 10 centimètres cubes de capacité, plus étroit en haut qu'en bas, est fermé par un bouchon que traverse un thermomètre très sensible ; il contient le corps préalablement fondu. 2° L'enceinte de refroidissement, formée de trois espaces cylindriques concentriques : les deux extrêmes, A et C, occupés par de l'air ; l'intermédiaire B, par de l'eau à une température sensiblement inférieure à celle de fusion

[1] D. Gernez, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1883, t. XCVII, p. 1480.

du corps. Un thermomètre et un agitateur plongent dans cette eau : la vitesse de refroidissement, fonction de la différence de température du corps et de l'enceinte, reste ainsi à la disposition de l'opérateur.

On introduit 5 ou 6 grammes du corps dans le tube, on adapte le thermomètre, dont le réservoir devra plonger entièrement dans le liquide de fusion, et on élève sa température d'une vingtaine de degrés au-dessus du point présumé de fusion.

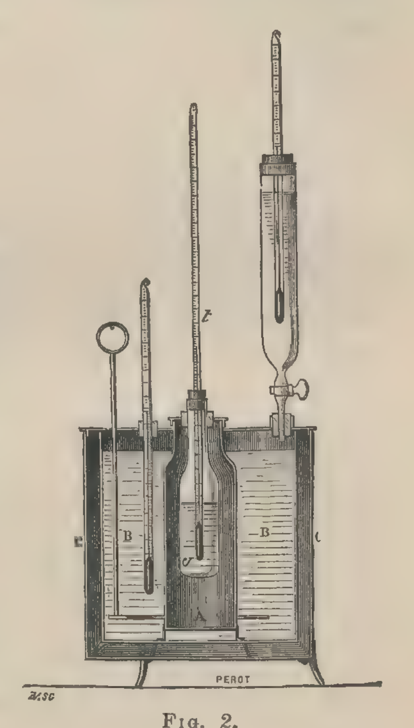


Fig. 2.

Appareil pour la température de solidification.

D'autre part, l'enceinte a été remplie d'eau portée à une température sensiblement inférieure à celle du point présumé de fusion, et surmontée d'un tube à robinet contenant de l'eau froide où plonge un troisième thermomètre. Le tube à solidification est alors fixé au centre de l'enceinte qui tend à s'échauffer; mais on a soin de maintenir sa température invariable en y introduisant un peu d'eau froide par la manœuvre du robinet. En même temps on surveille avec attention la marche descendante du thermomètre t, et l'on note chaque demi-minute ses indications.

Tant que le refroidissement est régulier, aucun changement d'état n'a encore eu lieu ; mais dès que la température devient *stationnaire* ou *s'élève*, on peut être certain que la solidification commence.

L'un ou l'autre des degrés correspondants donne le point de solidification cherché selon qu'il n'y a pas eu ou qu'il y a eu surfusion.

63. Point de solidification des corps pâteux. — Le procédé qui vient d'être décrit prévoit le cas où la substance essayée conserve l'état liquide au-dessous de son point normal de solidification ; mais il ne prévoit pas celui où le changement d'état ne se fait que par des gradations lentes et insensibles, comme pour la plupart des matières grasses ou résineuses. Si l'on observe en pareil cas la marche du thermomètre pendant que le changement d'état s'accomplit, on la trouve anormale et saccadée, ce qui tient d'abord à ce que le passage à l'état solide est vague et mal déterminé, et ensuite à ce que la matière étant très peu conductrice, la chaleur qui résulte du changement d'état se trouve toujours très mal répartie[1]. En notant, minute par minute, les indications du thermomètre, on obtient une courbe très irrégulière qui tantôt s'élève et tantôt s'abaisse entre deux limites d'ailleurs très étendues. Il devient alors difficile d'arriver à une détermination exacte, surtout si la matière essayée ne commence à se solidifier qu'à un degré de beaucoup inférieur à celui qui représente le point de fusion fourni directement par le premier procédé. La seule donnée que l'on puisse obtenir repose sur un calcul

[1] H. Buignet, *Manipulations de physique*, 1877, p. 199.

dont les éléments sont toujours plus ou moins incertains. Connaissant par le chronomètre le temps que la substance met à se solidifier complètement, c'est-à-dire le temps pendant lequel la marche du thermomètre est anormale et saccadée; connaissant d'un autre côté le décroissement régulier que la température éprouve à partir du moment où, la matière étant complètement solidifiée, le changement d'état n'intervient plus comme cause perturbatrice, on peut calculer le degré auquel le thermomètre se serait élevé si le passage à l'état solide avait eu lieu dans des conditions nettes et normales. Mais la température de fusion ainsi calculée présente toujours plus ou moins d'incertitude.

64. — Dans l'opinion de M. Rudorff [1], si le corps observé a une composition bien définie, comme l'acide stéarique, la cire, etc., la température de la solidification est sensiblement la même que celle de la fusion. C'est la température à laquelle le thermomètre reste stationnaire pendant quelque temps, quand on laisse refroidir le corps fondu. Mais si le corps se compose de diverses substances mélangées, comme cela a lieu pour les corps gras naturels, il arrive le plus souvent que le thermomètre descend rapidement, reste stationnaire, puis remonte à la solidification partielle. Ce dernier maximum est seul constant; le premier point d'arrêt, au contraire, est très variable. M. Rudorff a vu que des mélanges artificiels de paraffine et d'acide stéarique présentaient dans leur solidification les mêmes phénomènes que les corps gras naturels.

1 Rudorff, *Journal de physique*, t. I, p. 264.

65. — Le *point de fusion des graisses* a été, jusqu'ici, déterminé par deux procédés principaux. Pohl et après lui Bergsmann observaient l'instant où l'opacité du corps disparaît, mais la graisse peut être transparente avant d'être fondue et réciproquement. Bouis[1] a déterminé la température où la fluidité est assez grande pour que les surfaces se mettent de niveau dans un tube coudé étroit. C'est à peu près le procédé suivi par Th. Wimmel[2]. La graisse liquide était introduite dans trois tubes de 3 ou 4 millimètres de diamètre où on la laissait se solidifier pendant un jour ou deux pour qu'elle reprît sa dureté normale. Ces trois tubes étaient ensuite plongés avec un thermomètre dans un vase plein d'eau que l'on chauffait jusqu'à ce que la graisse devenue fluide pût obéir à la poussée de l'eau et monter dans les tubes. La température observée était le point de fusion.

Le point de solidification est encore plus difficile à déterminer.

66. Changement de volume pendant la solidification. — Tout liquide qui se solidifie éprouve un changement de volume rapide, mais continu. Son étude se fait par l'un des deux procédés décrits plus haut, page 33, c'est-à-dire par la méthode du thermomètre à poids, imaginée par Dulong, ou mieux par la méthode des volumes, dite du thermomètre à tige. Si l'on porte les volumes observés sur la ligne des ordonnées, et les températures sur celle des abscisses, on peut construire la courbe représentative du phénomène.

[1] Bouis, *Annales de chimie et de pharmacie*, t. XLIV, p. 152.

[2] Th. Wimmel, *Annales de Poggendorff* t. CXXXIII, p. 121-137. — *Archives de Genève*, t. XXXII, p. 145.

67. — Le volume du *phosphore* liquide étant représenté, pendant la période de refroidissement, par une droite inclinée de 30° sur l'axe des x (si l'on adopte les unités linéaires d'Ermann), celui du phosphore solidifié l'est par une seconde droite inclinée de 15° seulement: Ermann n'a pu parvenir à déterminer rigoureusement la portion de courbe, probablement presque parallèle à l'axe des y, qui raccorde les deux droites, et doit présenter un point d'inflexion. Mais la position relative des deux lignes montre qu'il y a contraction pendant la solidification, ce qui est le cas général, et que la dilatation du phosphore liquide est plus rapide que celle du phosphore solide.

68. — L'*alliage fusible* présente un cas intéressant: les courbes des volumes pendant le refroidissement du corps liquide, puis solide, sont rectilignes et situées dans le prolongement l'une de l'autre : sa dilatation est donc régulière et a même valeur sous les deux états. De plus, les deux segments se raccordent par une courbe en forme d'U démontrant l'existence d'un maximum de densité dans le voisinage du point de solidification.

69. — **Changement de volume de l'eau pendant sa congélation.** — On a su de tout temps que la congélation de l'eau s'accompagne d'une expansion capable de briser les vases dans lesquels elle se produit. Les expériences connues des académiciens de Florence qui firent ainsi éclater d'épaisses sphères de cuivre par congélation de l'eau, celles d'Huyghens sur des tubes de fer, enfin celles du major d'artillerie Eward William, pendant un hiver rigoureux passé à Québec, montrent bien la grande force expansive qui accompagne l'accrois-

sement de volume. On reproduit aisément ces dernières expériences en fermant avec un bouchon à vis une bombe complètement remplie d'eau, et l'entourant d'un mélange de glace et de sel. Un bruit sec, accompagné d'ordinaire de la formation d'un bourrelet de glace, annonce la rupture.

La variation de volume de l'eau pendant sa congélation a été étudiée avec grand soin par Ermann, au moyen de la méthode déjà décrite du thermomètre à tige. La courbe figurative des volumes présente des particularités importantes que nous suivrons dans l'ordre inverse de la solidification, c'est-à-dire en considérant de la glace que l'on échaufferait progressivement. Prise au-dessous de zéro, elle se dilate d'abord rapidement ; son coefficient moyen est 0,000 037 et son volume peut se représenter par une droite inclinée de 30° environ sur l'axe des x, étant donné les unités adoptées par Ermann. Quand elle approche de son point de liquéfaction, qu'elle l'atteint et le dépasse, elle se contracte très rapidement d'abord, puis plus lentement jusqu'au maximum de densité qui correspond à $+ 4°$; après quoi elle recommence à se dilater rapidement ; la dilatation se régularise ensuite, et le volume est de nouveau représenté par une droite qui n'est plus inclinée que de 12° environ sur l'axe des x et située au-dessous de la précédente. Au voisinage de 0°, l'arc de courbe fait avec l'axe des y un angle très aigu indiquant une diminution brusque de volume [1].

70. — Influence de la pression sur le point de

[1] Voir : Ermann, *Annales de Poggendorff*, t. IX; *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. XL, p. 167 ; 1829.

solidification. — La réciprocité des phénomènes de fusion et de solidification nous dispense de revenir sur cette question déjà étudiée au chapitre de la fusion (p. 36). L'eau et les substances qui, comme ce liquide, augmentent de volume pendant la congélation, ont leur point de solidification abaissé par une pression énergique. L'inverse a lieu, conformément à la théorie de James Thomson, pour tous les autres corps qui se contractent pendant la solidification. L'eau, comprimée à 13.000 atmosphères dans l'appareil de M. Mousson, était encore liquide à — 20° ; l'apparition brusque de bourrelets, de jets solidifiés en glace, au moment de la rupture des obus, dans les expériences du major Eward William, et dans celles que M. Hagenbach a faites à Bâle pendant l'hiver 1879–80, met hors de doute la fluidité de l'eau avant l'explosion. Le calcul a montré qu'une pression de 100 atmosphères abaisse de 1° C. le point de solidification de l'eau.

L'interprétation de ces phénomènes à l'aide des principes de thermodynamique a été indiquée plus haut, page 37, note 1, et s'obtient par discussion de la formule connue :

$$L = \frac{T}{E}(u' - u)\frac{dp}{dt}$$

que nous aurons à établir à l'occasion de la chaleur de vaporisation.

71. Regel. — La glace présente un certain nombre de propriétés très remarquables, sur lesquelles Tyndall a appelé l'attention, et qui se rattachent directement aux

phénomènes de la fusion et de la solidification. Faraday signalait en 1850 la propriété de la glace de se souder à elle-même sous une pression modérée, même lorsqu'elle flotte à la surface d'eau tiède. Tyndall reprit cette expérience, et lui donna les formes les plus variées, empreintes du cachet d'originalité incomparable qui caractérise l'esprit de ce savant physicien. Les causes, encore discutées, du phénomène se désignaient sous le nom de *regélation*, auquel on préfère actuellement celui de *regel*.

Voici les principaux faits observés :

Une pression suffisante exercée sur des morceaux de glace compris entre les deux moitiés d'un moule en bois, soude tous les débris, et l'on retire du moule un bloc homogène présentant fidèlement les moindres détails [1]. Si l'on moule ainsi séparément les trois pièces d'une coupe, il suffit de les superposer pour que leur soudure se produise. On peut frapper des médailles de glace, en employant un coin en bois. Une presse puissante, analogue à celle que l'industrie emploie pour la fabrication des tuyaux de plomb continus, donne, en remplaçant l'argile ou le plomb par de la glace, des tubes de glace ; un ajutage courbe donne un tuyau courbe, etc. L'ensemble de toutes ces observations a fait admettre que la glace était douée de *plasticité*. Tyndall donne une forme nouvelle à l'expérience en disposant sur un gros bloc de glace un fil métallique aux extrémités duquel sont attachés deux poids égaux, de quelques kilogrammes : le fil s'engage peu à peu à travers le bloc, qu'il traverse de part en

[1] Tyndall, *La Chaleur*, p. 182.
[2] Tyndall, *Les Glaciers*.

part, et cependant les deux moitiés du bloc restent aussi solidement jointes que si le fil ne l'eût pas traversé. La pression exercée sous le fil détermine la fusion; l'eau qui en provient le contourne, envahit l'espace laissé libre au-dessus et s'y solidifie, formant ainsi une sorte de soudure autogène.

MM. Turpin et Warrington[1], reprenant l'expérience précédente, dite de Bottomley, ont montré que la durée du phénomène est en raison inverse de la conductibilité et en raison directe de la tension du fil[2].

L'explication de ces phénomènes qui intéressent à un si haut degré la géologie glaciaire est encore douteuse: les idées de Tyndall sont combattues par M. J. Thomson et par M. Helmholtz.

72. Chaleur de solidification. — *La chaleur de solidification d'un liquide, dans des conditions déterminées de température et de pression, est la quantité de chaleur que dégage l'unité de poids de ce corps en passant de l'état liquide à l'état solide, dans les mêmes conditions de température et de pression.*

Il est évident que la solidification ne se produit pas à toute température, et comme il faut employer des pressions énormes afin d'obtenir une variation assez faible du point de solidification, on devra choisir pour température de l'expérience un point très voisin du point de fusion sous pression normale. C'est sous cette dernière que l'on opère le plus fréquemment.

[1] Turpin et Warrington, *Viscosité apparente de la glace (Philosophical Magazine* 5e série, t. XVIII, 2e semestre, 1884, p. 120-113).

[2] *Journal de physique*, 2e série, t. IV, 1885, p. 474.

73. Mesure de la chaleur de solidification. — Elle s'effectue à l'aide d'une des nombreuses formes de calorimètres employés par Regnault, ou l'un de ceux que décrit M. Berthelot dans les quatre premiers chapitres du livre II de son *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie* (t. Ier, 1879). — Un poids déterminé de substance est amené à l'état liquide à une température connue, sensiblement supérieure au point de fusion; on l'introduit dans le calorimètre, qui gagne trois espèces de chaleurs, dont deux sont connues : chaleur spécifique du liquide depuis la température initiale jusqu'au point de solidification, et chaleur spécifique du solide depuis le point de solidification jusqu'à la température du mélange. Comme on connaît la chaleur gagnée par le calorimètre, il suffit d'en retrancher les deux chaleurs spécifiques pour avoir la chaleur de solidification.

En adoptant la même notation que plus haut, page 40, la formule qui donne la chaleur x de solidification est :

$$[6] \quad p\,c'\,(t-\tau) + p\,x + p\,c\,(\tau-\theta) = P\,(\theta-T)$$

Pendant la solidification, la chaleur dégagée est égale à celle qu'il eût fallu donner au solide pour en déterminer la fusion, sans changement de température : *Les chaleurs de solidification sont égales et de signe contraire à celles de fusion.* Le tableau I donne ces valeurs pour les corps les plus importants.

74. Influence de la température sur la chaleur de solidification. — L'application des principes de la théorie mécanique de la chaleur aux changements d'état physique conduit pour la solidification à des ré-

sultats analogues à ceux que présente la vaporisation; nous aurons à y revenir à cette occasion.

En appelant L la chaleur de solidification à t^o,

T la température absolue,

m la chaleur spécifique du solide dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire à t^o et sous une pression invariable,

m' la chaleur spécifique du liquide sous la même pression et à la même température, voisine du point de soli-solidification, on aura pour représenter la transformation [1] :

$$[7] \qquad \frac{dL}{dt} = \frac{L}{T} - m' - m$$

Le premier terme $\frac{L}{T}$ est essentiellement positif. D'ailleurs la chaleur spécifique m' à l'état liquide est en général plus grande que m, relative à l'état solide. Les deux termes dont se compose le second membre de l'équation sont donc tous deux positifs; la chaleur latente L *augmente* donc quand la température *s'élève.*

Dans le voisinage du point normal de solidification, les deux chaleurs spécifiques ne varient que très peu avec la température et la pression. Si l'on admet que m et m' restent constants, l'équation [7] donne, par intégration,

$$[8] \qquad L = L_0 \frac{T}{T_0} + (m' - m)\, T \log \frac{T}{T_0}$$

[1] Jamin et Bouty, *Cours de physique de l'École polytechnique*, t. II, 4e éd., p. 102.

formule permettant de calculer la chaleur de solidification à la température normale. Pour le cas particulier de *la glace*, on fera dans la formule $m' = 1$ et $m = 0{,}504$. Ce dernier nombre est celui que Person a trouvé pour chaleur spécifique de la glace. Par substitution, la formule précédente devient :

$$[9] \qquad L = 80 \frac{T}{T_0} + 0{,}496 \log \frac{T}{T_0}$$

75. Interprétation mathématique de la surfusion. — Les notions précédentes sur les chaleurs de fusion nous permettent maintenant d'appliquer au phénomène de la *surfusion* le principe de l'*équivalence*.

La solidification d'un liquide en surfusion ne constitue pas un phénomène réversible, et l'on ne peut lui appliquer le principe de Carnot : le principe de l'équivalence lui sera au contraire directement applicable si nous faisons parcourir au corps un cycle fermé, et si nous admettons que la pression extérieure est restée *invariable* et égale à la pression atmosphérique.

Supposons donc la série d'opérations suivante :

1° On liquéfie le solide à la température normale T_0;

2° On le refroidit de T_0 à T sous la pression normale ;

3° Il se solidifie à cette température T;

4° On l'échauffe à l'état solide de T à T_0.

La pression étant demeurée constante, et la variation de volume qui accompagne la fusion étant faible, le travail extérieur est sensiblement nul. On peut donc exprimer que la somme des quantités de chaleur fournies au

corps est nulle : en appelant L′ la chaleur de solidification à T on a dans les conditions de l'expérience :

[10]

$$L' = L_0 + \int_{T_0}^{T} (m' - m)\, dt = L_0 + (m' - m)(T - T_0)$$

On a vu (§ 74), que la chaleur de sodification L′ augmente avec la température.

76. — Dans le cas particulier de la *glace*, $m' = 1$ et $m = 0{,}504$, et l'expression précédente devient :

[11] $$L' = 80 + 0{,}496\,(T - T_0)$$

Si la variation de température éprouvée par l'eau est supposée de $+ 5°$ à $- 5°$, c'est-à-dire si $T - T_0 = - 10$, il vient :

$$L' = 75{,}04.$$

Les expériences de Desains avaient donné 71,5.

Si l'on fait les mêmes hypothèses et que l'on applique la formule [9], on trouve $L = 72{,}05$; mais comme pour amener le point normal de fusion de la glace de 0° à — 10°, il faudrait une pression extérieure de plusieurs milliers d'atmosphères, le travail extérieur cesserait d'être négligeable.

77. Phénomènes moléculaires qui accompagnent la solidification. — Lorsqu'un liquide se solidifie par refroidissement, le solide produit diffère profondément de structure selon que le refroidissement a été rapide ou lent. Nous étudierons seulement ces conditions extrêmes : les résultats fournis par un refroidissement

de durée moyenne étant intermédiaires entre ceux d'une solidification brusque et de la solidification lente.

78. 1° Solidification rapide. — Les liquides soumis à un brusque refroidissement ne peuvent prendre la structure cristalline ; leurs molécules distribuées comme il a été dit (§ 7, p. 9), sont fixées dans la situation où elles se trouvaient à l'instant du refroidissement ; leur mouvement de rotation moléculaire diminue brusquement d'amplitude et de vitesse pour être remplacé par un simple mouvement oscillatoire autour de leur centre de gravité. Il y a donc là perte apparente d'énergie ; mais elle s'est en réalité manifestée sous forme de chaleur acquise par le milieu qui a provoqué le brusque refroidissement.

Dans ces conditions, les corps susceptibles de fusion pâteuse prennent l'aspect vitreux : le verre, les laves, le laitier des hauts fourneaux ; ils acquièrent de plus des propriétés spéciales que l'on désigne sous le nom de *trempe*. Nous n'avons pas à étudier ici la trempe des solides, mais la solidification brusque d'un corps en fusion nous arrêtera un instant.

Parmi les plus remarquables, citons le soufre et le verre.

79. Soufre trempé. — Quand on refroidit brusquement, en le versant dans l'eau froide, du soufre liquide porté à 115° environ, on obtient un solide jaune-citron, très friable. Il n'en est pas de même lorsqu'on coule dans l'eau froide du soufre porté à 250° : le soufre que l'on obtient alors est *mou* et *élastique* comme du caoutchouc.

Le soufre, ainsi *trempé*, perd peu à peu son élasticité ; il redevient dur et cassant en repassant à l'état de soufre

ordinaire. On rend cette transformation plus rapide en le chauffant à environ 100° ; il passe alors brusquement à l'état de soufre prismatique, en dégageant assez de chaleur pour élever de 100° à 110° la température d'un thermomètre plongé au milieu de sa masse.

80. Verre trempé. — Nous n'examinerons que le cas où du verre *liquéfié* est soumis à un refroidissement rapide. Si on laisse tomber le verre liquide dans une grande masse d'eau froide, ou bien si l'on comprime énergiquement dans un moule placé au fond de l'eau une masse de verre en fusion pâteuse, on obtient, après refroidissement, des objets présentant à la fois une très grande dureté superficielle, et une fragilité extrême due à un état d'équilibre moléculaire instable.

Les *fioles philosophiques* sont obtenues de cette manière ; les chocs par des corps non susceptibles de rayer la surface, tels que le bois, la corne, ne produisent pas de rupture ; mais la chute d'un petit éclat de silex, l'action d'une pointe d'acier, amènent une sorte d'explosion du corps tout entier, avec projection de ses nombreux débris.

Les gouttes de verre solidifiées brusquement ont attiré davantage l'attention des physiciens, en raison de leurs propriétés singulières. M. Violle [1] les a résumées ainsi qu'il suit :

81. — Si on laisse tomber dans de l'eau froide des gouttes de verre fondu, on obtient des espèces de larmes solides que l'on appelle en France *larmes bataviques* ou *larmes de Hollande*, du pays d'où elles nous vinrent

1 J. Violle, *Cours de physique*, 1883, t. I, p. 459.

vers le milieu du XVIIe siècle[1], et que l'on nomme *gouttes de Rupert* en Angleterre, où le prince Rupert les apporta vers la même époque[2].

Résistant très bien au choc du marteau sur leur panse, ces gouttes se réduisent en poussière si on en rompt la queue; et cette pulvérisation, accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière, est assez violente et instantanée pour briser un épais vase de verre plein d'eau, à l'intérieur duquel on l'a provoquée. Une larme batavique est donc dans un état d'équilibre instable caractérisé par une tension considérable de certaines parties de la masse.

82. — On admettait autrefois[3] que le noyau intérieur, encore rouge et fortement dilaté, alors que la couche extérieure était déjà refroidie, avait dû conserver un volume supérieur à celui qu'il aurait pris si toute la larme s'était refroidie lentement; d'où à l'intérieur un état de dilatation forcée ne se maintenant que par la résistance de la couche superficielle et déterminant l'explosion si, par la rupture en un point, cette résistance venait à être détruite. Mais M. de Luynes[4], avec l'acide fluorhydrique dont l'action se modère et se localise à volonté, a pu dissoudre progressivement toute la queue à partir de l'extrémité effilée, sans produire l'explosion ; toutefois, lorqu'il arrivait au *col* de la larme, la masse se séparait en une infinité de fragments. Inversement, en plongeant une larme dans l'acide fluorhydrique par la partie renflée jusqu'au voisinage du col, il a vu

[1] Monconiz, *Journal des voyages*. Lyon, 1665-66.
[2] *Collection académique*, t. VI, p. 261 ; éphémérides d'Allemagne.
[3] Voir en particulier Dufour, C. R., LXVIII, 398; 1869.
[4] De Luynes, *Ann. de ch. et de phys.* (3), XXX, 229; 1873.

l'acide ronger peu à peu les différentes couches de verre, et au bout d'un certain temps, dissoudre entièrement la larme sans donner lieu à aucune explosion. De là, il conclut que la masse intérieure forme un système stable par lui-même et que les propriétés des larmes bataviques sont dues principalement à un état d'extension des couches extérieures. A l'appui de cette opinion, M. de Luynes rappelle que le verre brusquement refroidi reste dilaté : une lame de verre à faces parallèles se courbe et devient convexe du côté de la surface trempée. Les couches extérieures d'une larme sont donc en quelque sorte gonflées et tendues comme le seraient une série de poires de caoutchouc dilatées de manière à s'emboîter les unes sur les autres et réunies toutes par leurs cols assujettis à l'aide d'une seule ligature. Il est clair qu'en supprimant la partie commune à tous les cols, on détruirait l'équilibre du système, tandis qu'on pourra enlever successivement chaque enveloppe sans compromettre l'équilibre général, maintenu par les poires intérieures ; mais on fera éclater la larme en la coupant par le gros bout de façon à rendre encore libres toutes ensemble les couches de verre inégalement trempées de l'enveloppe.

Si les couches extérieures déterminent une rupture par leur force de ressort lorsqu'on les rend libres de se détendre, les molécules de chaque couche doivent se déplacer en sens inverse suivant qu'on attaque la goutte du côté de la queue ou du gros bout. Une section plane prendra donc l'apparence d'une surface conique, le sommet du cône étant dirigé du côté où s'est faite la coupure. En noyant la larme dans du plâtre gâché, M. de Luynes a réussi à maintenir les fragments en place après rupture,

puis, séparant avec précaution les tronçons, il a vérifié ces conséquences. Dans chaque cas, les couches extérieures se sont retirées à partir de la section, ainsi que l'auraient fait les parois d'une série de poires en caoutchouc superposées et gonflées, suivant la comparaison de M. de Luynes.

83. — A une fragilité *sui generis*, les larmes bataviques unissent une grande solidité puisque, comme nous l'avons vu, on peut frapper à coups de marteau la partie renflée sans la briser. M. de la Bastie a réussi à développer cette propriété par une trempe spéciale dans des matières grasses très chaudes [1], et à fabriquer ainsi des objets en verre sinon incassables, du moins remarquablement résistants et élastiques. Quand ils se brisent, ils se réduisent en une infinité de fragments à la façon des larmes bataviques. On amène infailliblement la rupture en détruisant les couches extérieures ; on ne peut donc ni sciêr le verre trempé, ni le percer, ni le couper au diamant, sauf en certains points particuliers que décèle l'examen dans la lumière polarisée (de Luynes et Feil) ; il faut donc, avant la trempe, tailler les vitres à la grandeur voulue.

84. 2° Solidification lente. — Lorsqu'un liquide de fusion est abandonné à un refroidissement lent, les conditions favorables à la cristallisation sont remplies : les molécules, libres d'obéir aux forces qui les

[1] Cette trempe est une opération délicate, les conditions variant avec la composition du verre et avec les dimensions des pièces. Le cristal qui fond à basse température, se trempe dans un bain de graisse pure chauffée entre 60 et 120°; on plonge le verre ordinaire dans un mélange d'huile et de graisse porté à une température variant de 150 à 300°; pour les verres peu fusibles, on opère à une température encore plus élevée.

sollicitent, se déplacent, et leurs centres de gravité se disposent suivant les nœuds d'un assemblage réticulaire, conformément aux lois étudiées (§§ 12 et 13, p. 15).

La plupart des métaux prennent, dans ces conditions, la structure métallique à base cubique. Les corps doués de fusion pâteuse et qui, soumis à un refroidissement brusque, prenaient un aspect vitreux, sont eux-mêmes le siège de cristallisation active. Leurs propriétés physiques sont entièrement modifiées : le laitier du haut fourneau accumulé dans de vastes cavités creusées dans le sol, et abandonné à un refroidissement spontané qui exige de huit à dix jours, prend une structnre cristalline rappelant certaines roches porphyriques ; on le débite ensuite pour servir au pavage. Les laves lentement refroidies subissent des modifications analogues, tandis que leur surface brusquement solidifiée possède la structure vitreuse. On sait que le refroidissement lent d'une grande masse de soufre fondu donne de magnifiques aiguilles translucides, mais dont l'éclat ne tarde pas à pâlir par suite de transformation en une deuxième espèce de cristaux doués d'une plus grande stabilité.

85. Solidification des dissolutions salines. — On sait que la congélation des dissolutions salines se produit à une température inférieure à zéro. Blagden[1] avait énoncé une règle applicable à certaines dissolutions salines : *L'abaissement du point de congélation des dissolutions salines est proportionnel à la quantité du sel dissous.* Depuis cette époque, ce sujet d'étude a été repris par un grand nombre de physiciens, dont les

[1] Blagden, *Philosophical transactions*, p. 143 et 311 ; 1788.

patientes recherches ont dégagé quelques lois intéressantes. Tout d'abord elles ont montré la nécessité de distinguer les solutions concentrées et les solutions étendues. Nous examinerons successivement : 1° dissolutions *étendues*, 2° dissolutions *concentrées*, 3° dissolutions *saturées*. Ces dernières nous conduiront à examiner le phénomène remarquable de la *sursaturation*.

86. Solidification des dissolutions étendues. — Les travaux les plus importants sur ce sujet sont dus à M. Raoult. La loi de Blagden est applicable aux dissolutions étendues toutes les fois qu'elles contiennent moins de 1 pour 100 de leur poids de sel. Les dissolvants employés, autres que l'eau, ont été la benzine, la nitrobenzine, le bibromure d'éthylène, l'acide formique et l'acide acétique. Les conclusions des nombreuses expériences de M. Raoult peuvent se résumer ainsi :

1° *Tout corps solide, liquide ou gazeux, en se dissolvant dans un composé défini liquide, capable de se solidifier, en abaisse le point de congélation.*

Notons comme application de cette loi que, *de deux échantillons d'un corps, le plus pur est celui qui se solidifie, ou plutôt qui fond à la température la plus élevée.*

2° Il y a, dans chaque dissolvant, un abaissement moléculaire *maximum* de congélation, c'est-à-dire que, dans un dissolvant donné, aucune substance ne produit un abaissement moléculaire supérieur à un nombre déterminé, variable d'ailleurs avec la nature du dissolvant. Cet abaissement maximum est de 47° dans l'eau, de 39° dans l'acide acétique, de 29° dans l'acide formique, de 73° dans la nitrobenzine, et de 119° dans le bibromure

d'éthylène. Il paraît y avoir un abaissement moléculaire minimum de congélation, sensiblement égal au tiers de l'abaissement maximum dans chaque dissolvant.

3° Dans tous les liquides, les abaissements moléculaires de congélation dus aux différents corps se rapprochent de deux valeurs invariables pour chaque liquide et dont l'une est sensiblement double de l'autre. La plus grande se produit plus souvent que la plus faible et dans tous les dissolvants étudiés (sauf l'eau), se rapproche beaucoup de l'abaissement moléculaire maximum.

Tous les sels alcalins en dissolution dans l'eau présentent un abaissement moléculaire voisin de 37°. *Toutes les matières organiques* en dissolution dans l'eau, à l'exception des ammoniums hydratés, ont un abaissement moléculaire voisin de 18°,5. Ces règles sont assez précises pour qu'elles puissent, d'après M. Raoult, être employées à la détermination des poids moléculaires.

4° Si l'on rapporte, à l'aide de la loi de Blagden, les abaissements moléculaires maxima de congélation *à 1 molécule de substance dissoute dans 100 molécules de dissolvan* , on trouve un nombre sensiblement constant pour tous les dissolvants, excepté pour l'eau.

Eau.	47 : 18 = 2,61
Acide formique	29 : 46 = 0,63
Acide acétique	39 : 60 = 0,65
Benzine	50 : 78 = 0,64
Nitrobenzine.	73 : 123 = 0,59
Bibromure d'éthylène	119 : 188 = 0,63

En généralisant les résultats de ses expériences,

M. Raoult conclut ainsi : *L'abaissement du point de congélation d'un dissolvant ne dépend que du rapport entre les nombres des molécules du corps dissous et du dissolvant ; il est indépendant de la nature, du nombre, de l'arrangement des atomes qui les composent molécules dissoutes*[1].

87. 2° Solidification des dissolutions concentrées. — Les expériences de Despretz[2], de M. Rossetti[3] et de M. Rudorff[4] conduisent aux conclusions suivantes :

1° La loi de Blagden est exacte pour certains sels, tels que les chlorures de potassium, d'ammonium, etc.;

2° Pour d'autres sels le rapport de l'abaissement du point de congélation à la quantité de sel dissous croît toujours avec lui ;

3° Certains sels, et en particulier le chlorure de sodium, ne rentrent dans aucun des deux cas précédents : si l'on refroidit une solution étendue de sel marin, il se forme des glaçons presque dépourvus de sel, et la dissolution se concentre; une dissolution concentrée donne au contraire jusqu'à — 22° des cristaux bihydratés, ce qui dilue le liquide restant, lequel finit par devenir un hydrate à 10 équivalents d'eau, qui se prend en masse par refroidissement. On donne à ces cristaux le nom de *cryohydrates*.

88. 3° Solidification des dissolutions saturées.

[1] Raoult, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1882, t. XCV, p. 189.

[2] Despretz, *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. LXX, p. 5, et t. LXXIII, p. 296; 1839-1840.

[3] Rossetti, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XVII, p. 370; 1869.

[4] Rudorff, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XVII, p. 480; 1869.

— Nous avons vu (§ 45, page 44), que le coefficient de solubilité des sels s'abaisse avec la température. L'effet du refroidissement sur une dissolution saturée devrait donc être la précipitation de l'excès de substance, c'est-à-dire la différence des poids de solide qui satureraient le dissolvant aux deux températures considérées. Ces prévisions se réalisent souvent, surtout si l'on a soin d'agiter vivement le liquide ; mais il arrive aussi que l'excès de substance qui devrait reprendre l'état solide, reste dissous, en totalité ou en partie. Ces faits sont connus sous le nom de *sursaturation*.

89. Sursaturation. — *Une dissolution est dite sursaturée lorsqu'elle contient un poids de substance dissoute plus grand que celui qui correspond à la saturation dans les conditions de température de l'expérience.*

On sait (§ 44, page 43), le procédé suivi pour déterminer le *coefficient de solubilité* d'un corps. La dissolution *sursaturée* contient un poids de matière plus grand que celui qui correspond à ce coefficient.

La *sursaturation*, signalée d'abord par Gay-Lussac dans son *Étude sur la solubilité des sels dans l'eau*, fut assimilée par lui au phénomène de *surfusion*, avec lequel elle a de grandes analogies. Lœvel reconnut que des dissolutions très variées présentent la même particularité, et que, conformément à l'observation de Gay-Lussac, la chute d'un cristal de la substance en sursaturation amenait la prompte solidification de toute la masse. Ni l'un ni l'autre de ces deux physiciens ne trouva la cause du phénomène. M. Gernez ayant, sans doute, pour guide la théorie des *germes* émise alors par M. Pasteur, sou-

tint l'idée que la solidification brusque d'une solution sursaturée que l'on découvre, est due à la chute à sa surface de parcelles cristallines, isomorphes du sel dissous, et mélangées aux autres poussières atmosphériques. Citons, comme exemple, quelques expériences de sursaturation.

90. Expériences de sursaturation. — On introduit dans un ballon à fond plat une dissolution saturée à chaud de sulfate de sodium, à 10 équivalents d'eau ; on fait bouillir quelques instants la liqueur afin qu'il ne reste pas de cristaux adhérents aux parties supérieures du ballon, puis on le coiffe d'un peu de papier humide. La dissolution peut alors être refroidie sans qu'il y ait cristallisation, mais si l'on touche la surface du liquide avec une baguette de verre portant une parcelle de sulfate de sodium à 10 équivalents d'eau, la cristallisation a lieu instantanément et se propage du cristal introduit aux parois du ballon. Les cristaux qui se forment ont la même composition. Quelquefois la cristallisation se produit au moment où l'on enlève le papier qui recouvre l'ouverture du vase. D'après M. Gernez, ce mouvement aurait amené la chute d'une parcelle de sulfate de sodium à 10 équivalents d'eau qui existerait d'ordinaire en suspension dans l'atmosphère.

Cette solidification pourrait être déterminée par le contact d'un cristal de séléniate de sodium à 10 équivalents, ou de chromate de sodium au même degré d'hydratation.

91. — Une solution d'alun de potassium ou d'alun ammoniacal saturée à l'ébullition, peut rester liquide à la température ordinaire ; on en provoque la solidification en y laissant tomber une parcelle cristalline extrêmement

petite d'un alun quelconque : alun chromopotassique, ferropotassique, alun de thallium, etc.

Mais ces dissolutions resteraient liquides en présence du sel employé, soit anhydre, soit cristallisé avec un nombre différent d'équivalents d'eau. Ainsi la solution sursaturée de sulfate de sodium à 10 équivalents ne se prend pas en masse au contact du sulfate anhydre ou du sulfate cristallisé avec 7 équivalents. L'expérience suivante permet de le vérifier. Dans un ballon à long col, on introduit une solution de sulfate de sodium à 10 équivalents, saturée à 33° et limpide. On la porte à l'ébullition et on l'y maintient quelques minutes de manière à chasser un peu d'eau, puis on laisse refroidir après avoir couvert d'un capuchon de papier l'orifice du ballon. On observe qu'il s'est déposé dans le ballon une poudre blanche : c'est du sulfate anhydre qui se produit quand on chauffe au-dessus de 33° la solution saturée à cette température. Ce dépôt persiste en partie après le refroidissement, et quand la température est 15° la solution reste sursaturée au contact de ce sel anhydre.

Si l'on abaisse la température au-dessous de 6° à 8°, sur le sel anhydre se déposent graduellement de longs cristaux : c'est du sulfate de sodium à 7 équivalents d'eau. Le liquide qui baigne ces cristaux est encore assez chargé de sel pour être sursaturé par rapport aux cristaux de sel ordinaire à 10 équivalents et peut servir aux expériences comme si les cristaux de sel à 7 équivalents n'existaient pas. Ces derniers ne déterminent donc point la cristallisation subite de la solution.

92. — Si, pour conserver liquides les solutions sursaturées de sulfate de sodium, il faut les préserver des pous-

sières atmosphériques, cette précaution est inutile avec l'azotate de calcium, substance hygrométrique dont les cristaux ne peuvent se disséminer dans l'air. On verse sur une lame de verre la solution sursaturée, sans qu'elle cristallise, mais dès qu'on promène sur cette couche liquide une baguette qui a touché un cristal de sel à 4 équivalents, on voit naître aux points effleurés des cristaux qui envahissent toute la masse.

Cette solidification rapide permet d'apprécier, à l'aide d'un thermomètre ou simplement de la main, le dégagement de chaleur qui accompagne le passage d'un sel de l'état liquide à l'état solide. Ce dégagement n'est pas appréciable dans les cristallisations ordinaires, parce qu'il se produit avec une extrême lenteur et, par suite, ne peut que ralentir la vitesse du refroidissement de la dissolution.

M. Gernez a utilisé les propriétés des dissolutions sursaturées pour séparer des sels mélangés et préparer des sels d'une grande pureté.

M. Lecoq de Boisbaudran a montré que les sels anhydres étaient aussi susceptibles de sursaturation ; les actions chimique, l'évaporation, pourraient également provoquer le phénomène. Enfin il a pu constater qu'un abaissement suffisant de température parvenait toujours à faire cesser la sursaturation.

93. Solidification des dissolutions sursaturées qui peuvent fournir plusieurs hydrates. — En étudiant la manière dont se comportent les diverses solutions concentrées capables de déposer plusieurs hydrates différents au contact de germes cristallins, et qui donnent des cristaux sous l'influence d'une action mécanique,

M. Gernez a reconnu[1] que les phénomènes se rattachent aux trois cas suivants :

1° *Il se produit des cristaux du sel le moins hydraté.* — C'est le cas bien connu offert par le sulfate de sodium dont les solutions sursaturées limpides et très concentrées abandonnent par frottement au-dessous de 8° une abondante cristallisation de l'hydrate à 7 équivalents d'eau. Le chromate de sodium se comporte de la même manière et ses solutions très concentrées donnent par frottement, à une température voisine de zéro, des cristaux de l'hydrate à 4 équivalents d'eau.

94. — 2° *Il se produit des cristaux du sel le plus hydraté dans les solutions où cependant on peut faire naître l'autre hydrate par le contact d'un germe cristallin.* — Ce cas se présente par exemple avec l'acétate de sodium. Pour l'observer, on introduit dans un tube fermé à un bout, des cristaux d'acétate de sodium ordinaire à 6 équivalents d'eau; on chauffe jusqu'à l'ébullition pour éliminer une petite quantité d'eau, puis on refroidit le tube après l'avoir bouché, et l'on agite de temps en temps afin d'empêcher la formation par refroidissement superficiel, des cristaux d'hydrate à 3 équivalents. On obtient ainsi un liquide qu'on amène facilement à la température de la glace fondante sans qu'il cristallise. Dans ces conditions il peut donner, sous l'influence d'un germe cristallin, l'un ou l'autre des deux hydrates, et, par un refroidissement rapide, il produirait l'hydrate à 3 équivalents; mais vient-on à y introduire une tige rigide, puis à exercer un léger frottement contre les parois, on détermine

[1] *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1877, t. LXXXIV, p. 1389.

immédiatement la solidification du liquide à partir de la ligne des points frottés, et avec d'autant plus de facilité que la concentration du liquide est plus grande. Les cristaux ainsi formés sont ceux de l'hydrate ordinaire à 6 équivalents : le liquide se comporte donc comme si les cristaux d'acétate de sodium ordinaire se trouvaient à l'état de surfusion.

95. — 5° *On peut obtenir, suivant l'intensité de l'action mécanique, l'un ou l'autre des hydrates.* — Les solutions concentrées de chlorure de calcium peuvent donner par frottement d'abord le sel le moins hydraté, puis le sel le plus hydraté. Voici comment on arrive à ce résultat: Dans un tube fermé à une extrémité, on fond des cristaux de chlorure de calcium ordinaire à 6 équivalents et l'on amène le liquide à l'ébullition pour chasser une petite quantité d'eau. On bouche l'orifice du tube et on laisse refroidir lentement le liquide en l'agitant de temps en temps, pour éviter la production spontanée de cristaux à 4 équivalents qui se formeraient par évaporation à sa surface. On amène ainsi la solution à 15°, et, après avoir constaté qu'elle est bien limpide, on y introduit une tige rigide, une longue aiguille d'acier par exemple ; on en frotte très légèrement l'extrémité contre un point de la paroi baigné par le liquide, et l'on voit naître aussitôt des cristaux de chlorure de calcium à 4 équivalents d'eau, qui se développent lentement avec dégagement de chaleur et envahissent tout le liquide sous forme de longues aiguilles feutrées. On attend que la masse ait repris la température ambiante de 15°, et l'on frotte alors un peu vivement le fond du tube en déplaçant l'aiguille ; il se produit immédiatement le long des points frottés des cristaux qui gran-

dissent plus vite que les précédents, en dégageant une nouvelle quantité de chaleur, et solidifient bientôt le reste du liquide. C'est le chlorure de calcium à 6 équivalents d'eau qui se forme ainsi après l'autre hydrate, si la première action mécanique a été très faible ; mais dans le cas où l'on exerce dès le début une friction énergique, on n'observe que le second phénomène, car les cristaux à 6 équivalents qui se produisent beaucoup plus rapidement et en plus grande abondance que les autres, masquent la formation de ces derniers dans le cas où ils auraient commencé à se développer.

M. de Coppet a donné récemment une théorie des phénomènes de sursaturation fondée sur les lois de la thermodynamique. On peut suivre une marche entièrement analogue à celle qui nous a permis d'interpréter la surfusion (§ 75, p. 72).

96. Désursaturation. — L'ensemble des phénomènes qui amènent la disparition de la saturation peuvent se désigner sous le nom de *désursaturation* M. J. Morel en a fait récemment une étude dont nous indiquerons les traits principaux. Lorsqu'on réalise les expériences classiques de sursaturation, la solidification, spontanée ou provoquée, de la masse liquide se produit rapidement, et le dégagement de chaleur devient très sensible. Mais un bon nombre de solutions sursaturées ne cristallisent qu'à la longue, et la *désursaturation* se continue parfois des journées entières, ainsi que l'ont constaté M. Marignac et M. Le Châtelier pour les solutions de sulfate de calcium. Si l'on provoque la cristallisation d'une dissolution faiblement sursaturée, en projetant dans sa masse une parcelle du même sel, les cristaux produits ne se développent que

lentement, et si l'on prélève un peu du liquide qui les baigne, on reconnaît qu'il est lui-même sursaturé, les conditions de température étant supposées invariables. Les dissolutions sucrées en offrent un exemple particulièrement remarquable.

En résumé, la *désursaturation* n'est pas instantanée : chaque sel aurait une vitesse particulière de *désursaturation* variable avec la quantité de sel en excès, d'après une loi encore inconnue. Les diverses courbes construites pour un même sel sont souvent incompatibles, sans doute en raison de la multiplicité des causes en présence.

97. Influence de la température sur la nature du sel déposé par la dissolution — La température à laquelle se forme un solide qui cristallise par voie de dissolution a une action remarquable sur la constitution physique. Nous en citerons un seul exemple, choisi parmi les corps le plus importants. Si l'on dissout du carbonate de chaux dans de l'eau froide chargée de gaz acide carbonique, que l'on filtre la solution, puis qu'on l'abandonne à elle-même, le gaz s'échappe peu à peu, et le carbonate de chaux forme au fond du vase un précipité constitué uniquement par des rhomboèdres microscopiques de calcite. La même dissolution, chauffée à l'ébullition, fournit un second précipité qui, vu au microscope, est formé de cristaux radiés d'aragonite. Quelques rhomboèdres prennent naissance dans la gouttelette refroidie, montrant ainsi le *dimorphisme* du carbonate de chaux.

L'influence de la *température* sur la *forme cristalline du soufre* est mise en évidence, d'une manière très simple, par l'expérience suivante de M. Ch. Sainte-Claire Deville : on fait dissoudre du soufre dans de la benzine contenue

dans un tube que l'on scelle à la lampe, et, après avoir chauffé le tube vers 100°, on le laisse refroidir lentement. On observe alors que les premiers cristaux qui se forment vers 100° sont des *prismes obliques*, tandis que ceux qui prennent naissance pendant le refroidissement, au voisinage de la température ordinaire, sont des *octaèdres droits à base rectangle*. M. H. Debray a montré que le résultat est indépendant de la nature du liquide, en répétant l'expérience avec du sulfure de carbone. Dans ce dernier liquide, les prismes transparents qui se produisent au commencement de l'expérience deviennent opaques et se transforment en octaèdres dès que la température s'abaisse.

98. Interprétation du dimorphisme par la permanence du réseau cristallin. — La possibilité pour une même substance de se présenter sous deux ou plusieurs formes cristallines dans une même dissolution de substances différentes, dites pour cela isomorphes[1], est restée pendant longtemps sans explication plausible. M. Mallard en a trouvé la cause dans l'identité, ou tout au moins la quasi-identité des assemblages réticulaires. D'ailleurs, la *permanence du réseau cristallin*, malgré

[1] Mitscherlich, l'aûteur de la remarquable découverte de l'*isomorphisme*, énonce comme il suit la loi de ce phénomène :

1° Deux corps sont dits *isomorphes* lorsque, présentant la même forme cristalline, ils peuvent cristalliser ensemble dans les mêmes cristaux ;

2° Les corps isomorphes ont une composition chimique analogue.

Des faits nombreux, signalés surtout par Scheibler et de Marignac, ont déterminé ce dernier à modifier la deuxième partie de la loi et à l'énoncer ainsi :

Les corps isomorphes ont, ou une composition chimique semblable, ou présentent une composition centésimale peu différente, tout en renfermant un groupe d'éléments communs ou de fonctions chimiques identiques, qui en forment de beaucoup la majeure partie en poids.

les changements de symétrie, est un fait général, ainsi que l'a démontré M. Mallard dans de nombreuses publications. Ainsi s'explique la liaison cristallographique étroite signalée jadis par M. Pasteur, entre les deux formes d'une même substance dimorphe. Ces changements de symétrie dans un réseau qui reste identique sont produits par des *hémitropies moléculaires*, c'est-à-dire par des changements périodiquement répétés dans l'orientation des molécules[1].

99. — Si, à l'exemple de M. Mallard, on fait cristalliser, sous le microscope polarisant, une solution de chlorate de sodium, on constate que la substance est dimorphe; sous sa forme stable elle est, comme l'on sait, cubique; sous sa forme instable elle est isomorphe de l'azotate de sodium : cet isomorphisme se constate en faisant cristalliser ensemble ces deux corps. Le bromate de sodium présente les mêmes propriétés. — Le chlorate de potassium cristallise dans le système clinorhombique, mais la maille de son réseau est extrêmement près d'être un rhomboèdre identique à celui de l'azotate de sodium. Ce sel, peut, en effet cristalliser avec de l'azotate de potassium, qui possède une forme instable rhomboédrique, isomorphe de celle de l'azotate de sodium.

On conclut de ces faits que les chlorures et les azotates alcalins sont isomorphes entre eux, malgré l'incompatibilité apparente de leurs formes cristallines. Mais on peut tirer de ces expériences et d'autres faits antérieurement connus

[1] E. Mallard, *Sur les rapports qui existent entre les réseaux cristallins des différents corps* (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. XCIX, p. 209).

une conclusion bien plus importante : Lorsque le chlorate de sodium passe de sa forme instable rhomboèdrique à sa forme stable cubique, ce changement dans la symétrie intérieure se produit sans que, ni la masse du cristal, ni sa surface extérieure. soient sensiblement altérées. La transformation n'est donc accompagnée *d'aucune modification*, au moins notable, dans la forme du réseau, c'est-à-dire *dans la position des centres de gravité des molécules*.

100. — Le réseau du chlorate de sodium étant cubique, il doit en être de même de celui de l'azotate de sodium qui lui est isomorphe ; de ceux des azotates de potassium, d'ammoniaque et d'argent qui sont isomorphes avec l'azotate de sodium; enfin de celui du chlorate de potassium qui est isomorphe avec l'azotate de potassium. On constate, en effet, que les paramètres cristallographiques de l'azotate d'argent sont très voisins de ceux d'un réseau cubique rapporté à deux axes binaires et à un axe quaternaire. Les paramètres de l'azotate de potassium rhombique sont presque exactement ceux d'un réseau cubique rapporté à un axe ternaire, à un axe binaire et à la rangée perpendiculaire. Il en est de même des paramètres de l'azotate d'ammoniaque, qui, d'après les recherches de M. O. Lehmann, passe successivement, à mesure qu'on élève la température, de la forme rhombique du nitre à la forme rhomboédrique de l'azotate de sodium, enfin à la forme cubique.

Si l'on remarque d'ailleurs que les azotates de baryum, de strontium et de plomb sont cubiques, que l'azotate de lithium est isomorphe de celui de sodium ; que les azotates de cæsium et de rubidium cristallisent en rhomboèdres

dont les paramètres sont ceux d'un réseau cubique rapporté à un axe ternaire et aux bissectrices des axes binaires, on arrive à cette conclusion que tous les azotates anhydres ont des réseaux très voisins de celui du cube.

Il est aisé de voir, par le même mode de raisonnement, que les chlorates, les bromates et les iodates ont tous aussi un réseau cubique.

101. — M. Mallard a cherché à reconnaître si cette conclusion s'applique à d'autres classes de corps. Il a constaté qu'elle s'étend aux carbonates anhydres, dont les uns, comme la calcite, ont les paramètres de l'azotate de sodium, et dont les autres, comme l'aragonite, ont les paramètres du nitre. Il en est encore de même pour tous les protoxydes, tous les bioxydes, tous les sesquioxydes. Ce dernier fait permet de considérer comme produits par des mélanges isomorphes les nombreux polysulfures que nous montre la nature, et dont les principaux sont le cuivre gris cubique et l'argent rouge isomorphe de la calcite et de l'azotate de sodium. La même conclusion s'étend encore aux fluorures, chlorures, bromures, iodures, cyanures ; aux sulfates, aux chromates, aux silicates, aux tartrates, etc.

Pour toutes ces substances, les paramètres cristallographiques sont des multiples très simples (1, 2, 3), ou des sous-multiples non moins simples ($\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{2},$) des paramètres du réseau cubique; et pour beaucoup d'entre elles on peut démontrer, par des considérations de dimorphisme et d'isomorphisme, analogues à celles que fournissent les chlorates et les azotates, que le réseau cristallin est bien réellement pseudo-cubique.

M. Mallard en conclut qu'il en est vraisemblablement de même de toutes les substances cristallisées et que *tous les corps doivent être considérés comme ayant un réseau cristallin pseudo-cubique*.

102. — M. Mallard invoque des procédés d'hémitropie moléculaire pour concilier la quasi-identité du réseau des centres de gravité des molécules avec les différences si frappantes entre la symétrie et les paramètres cristallins qui distinguent les unes des autres les substances cristallisées. Ces conclusions, en apparence si paradoxales, ne font, après tout, que mettre en harmonie les propriétés morphologiques des cristaux avec toutes leurs autres propriétés physiques. Il est en effet très frappant que toutes les propriétés physiques des cristaux sont voisines de celles qui caractérisent les corps isotropes : les ellipsoïdes optiques, thermiques, élastiques, magnétiques, de dilatation, d'absorption, etc., étant tous très peu différents d'une sphère. Ce fait général ne se comprend aisément que si tous les réseaux cristallins sont peu différents de celui qui caractérise l'isotropie [1].

103. Changement de structure moléculaire dans un liquide qui se solidifie. — En rapprochant les hypothèses faites sur la structure des corps solides et liquides (§§ 10 et 15, p. 12 et 17), des propriétés cristallographiques que nous venons de résumer, on peut arriver à préciser les changements de structure moléculaire dans un liquide qui se solidifie.

Des trois mouvements moléculaires d'un liquide qui se solidifie, celui de vibration des particules qui le consti-

1 E. Mallard, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1884, t. XCIX, p. 209.

tuent, de part et d'autre du centre de gravité supposé fixe, *conserve les caractères généraux qu'il présente aussi dans les gaz.* Le mouvement de rotation de toute la molécule autour de son centre de gravité *modifie ses qualités :* son amplitude décroît, sa vitesse diminue ; de rotatoire il devient oscillatoire. En même temps les qualités propres dues à la forme géométrique de la molécule apparaissent : jusque-là elles étaient marquées par la rotation, qui substituait, pour ainsi dire, à la surface moléculaire la surface d'enveloppe de ses diverses positions successives par rapport au centre de gravité, c'est-à-dire une surface sphérique. Aussi a-t-on comparé les molécules d'un liquide *en équilibre* à de petites sphères de même rayon dont les centres seraient fixes et qui tourneraient sur elles-mêmes avec glissement de leurs surfaces ; telle serait la cause de la ressemblance si grande des liquides entre eux. A l'instant de la solidification, le mouvement devient oscillatoire ; les propriétés de forme moléculaire surgissent ; le solide acquiert une des innombrables apparences extérieures qui distinguent ces corps les uns des autres, et l'*énergie devenue disponible par cette réduction de mouvement, se manifeste sous forme de chaleur de solidification.*

Le troisième mouvement moléculaire du liquide, celui de translation de chaque molécule par rapport aux molécules voisines, caractérisé par une trajectoire sinueuse et une vitesse variable, soumis aux moindres fluctuations des forces moléculaires, est celui des trois qui éprouve pendant la solidification la modification la plus complète : il n'existe plus pour l'état solide parfait. La lenteur de sa disparition est la condition qui favorise le

mieux la cristallisation. Si elle a lieu rapidement, les molécules du liquide, fixées dans leurs positions relatives, conservent dans l'état nouveau leurs orientations arbitraires, et le solide a la structure *amorphe*.

104. — Si ce même mouvement ne cesse que par un ralentissement progressif, les molécules se groupent avec régularité; leurs centres de gravité se disposent *aux nœuds de plans réticulaires*, à maille parallélogramme : les deux côtés de celle-ci sont deux des trois *paramètres* de l'assemblage. Les plans réticulaires se superposent parallèlement entre eux, à des distances orthogonales ou obliques, égales au troisième *paramètre*. La valeur relative des paramètres et des trois angles qu'ils forment détermine le système cristallin. La loi numérique suivant laquelle se produit le *décroissement par rangée* détermine la forme du cristal, dont la symétrie extérieure n'est que le reflet de la symétrie interne. Enfin, tandis que l'orientation arbitraire des molécules du solide a pour conséquence l'*isotropie*, telle que la présentent les liquides et les gaz, une orientation *homothétique* communique au solide des propriétés *anisotropes*, sans lui enlever son *homogénéité*.

Tels sont les principaux phénomènes qui ont lieu pendant la solidification, quelle qu'en soit la cause : refroidissement après fusion ou après dissolution, cristallisation par évaporation ou dissociation du dissolvant. On voit combien les résultats des études cristallographiques jettent de clarté sur cette partie des sciences physiques : c'est la raison qui nous a décidé à leur donner ici quelque développement.

IV

VAPORISATION

105. — *La vaporisation est le passage d'un corps de l'état liquide à l'état gazeux.* La même expression désigne aussi le passage de l'état solide à l'état gazeux. — Les conditions qui amènent ce changement d'état ont été résumées avec une grande clarté par M. le professeur Gariel[1] qui les énonce ainsi : « A. *Pour chaque gaz il existe, pour une température déterminée une tension maxima qu'il ne peut dépasser;* — B. *Cette tension maxima croît avec la température.*

« Il résulte de là que :

« 1° Si l'on a un liquide dans un *espace déterminé*, à une *température déterminée*, l'équilibre ne subsistera que s'il existe dans l'espace qui surmonte le liquide des

1 C. M. Gariel et V. Desplats, *Éléments de physique médicale*, 2e éd., 1884, p. 415.

vapeurs en quantités telles que leur tension ait la valeur maxima correspondant à cette vapeur et à cette température.

« 2° Si l'on vient à *augmenter l'espace* sans changer la température, une partie du liquide se vaporisera pour maintenir la tension maxima dans cet espace plus grand.

« 3° Si l'on vient à *élever la température* sans faire varier l'espace, une partie du liquide se vaporisera pour amener la vapeur à posséder la tension maxima plus élevée correspondant à la nouvelle température.

« 4° et 5° Inversement, si l'on vient à *diminuer l'espace* rempli par la vapeur sans changer la température, ou à *abaisser la température* sans changer l'espace, une partie du corps gazeux devra passer à l'état liquide.

« Il va sans dire que si l'on produit à la fois des changements de température et des changements de volume, les effets seront complexes et que l'on ne peut donner une règle générale.

« Enfin on arrive, lorsque la température est invariable, et sans changer effectivement le volume occupé par le corps gazeux, à produire le même effet en faisant varier la quantité de vapeur. Si on enlève de la vapeur, la pression de cette vapeur diminue et le résultat est le même que si, sans changer la quantité, on augmentait l'espace ; si on introduit une nouvelle quantité de vapeur, on obtient le même résultat que par une diminution réelle du volume occupé. »

La vaporisation peut s'effectuer de deux manières bien distinctes, du moins en apparence, et que nous étudierons successivement : par *évaporation* et par *ébullition*.

106. Évaporation. — *La vaporisation par voie d'évaporation est le passage lent et tranquille de l'état liquide à l'état gazeux. — Elle est superficielle, et, le plus souvent, invisible.*

Dans le vide, ou dans une atmosphère limitée, l'évaporation continue tant que la vapeur ne possède pas sa tension maxima; dans une atmosphère illimitée, le maximum de fusion est irréalisable : c'est pourquoi tout liquide, autre que l'eau, exposé à l'air libre, s'évapore indéfiniment, puisque, dans notre atmosphère la force élastique de sa vapeur est à peu près nulle.

Cette tension maxima de vapeur est extrêmement variable d'un corps à l'autre pour une température donnée, et s'accroît avec celle-ci. Certains liquides tels que l'huile, l'acide sulfurique, possèdent à la température ordinaire une tension si faible qu'on peut la considérer comme nulle. D'autres, tels que le sulfure de carbone, l'éther, et tous les produits de liquéfaction des gaz, ont des tensions de plus en plus considérables.

107. Vitesse d'évaporation. — *Le rapport de la perte de poids d'un liquide à la durée de l'expérience s'appelle vitesse d'évaporation.* Le phénomène est soumis à des influences si nombreuses qu'il était nécessaire, pour en établir les lois, de simplifier et de préciser le plus possible les conditions expérimentales. C'est ce que fit Dalton[1] : il admit, comme évident *a priori* que la vitesse d'évaporation était proportionnelle à l'étendue de la surface libre du liquide, ce qui est certainement vrai lorsque cette surface est assez large pour

[1] Dalton, *Annales de Gilbert*, t. XV.

être plane. Puis, suspendant au-dessous du plateau d'une balance un vase en étain de forme cylindrique, de 15 centimètres de diamètre et de $3^{cm},8$ de profondeur, il inscrivait les pertes de poids à des instants déterminés. En divisant celles-ci par le nombre de secondes écoulées entre les pesées successives, il obtenait les vitesses correspondantes.

Dalton a trouvé ainsi que pour tous les liquides, sauf pour l'eau, *la vitesse d'évaporation est proportionnelle à la force élastique maxima de sa vapeur pour la température du liquide*, ce qui se représente par l'expression.

$$[12] \qquad v = k \frac{S(F - f)}{H}$$

dans laquelle S est la section du vase, F la tension maxima, f la force élastique de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, H la force élastique du gaz qui surmonte le liquide, k un coefficient propre à chaque liquide.

108. Vitesse d'évaporation de l'eau à l'air libre. — La présence presque continuelle de vapeur d'eau dans l'air atmosphérique en quantité extrêmement variable ne peut manquer d'influer sur la vitesse d'évaporation de l'eau, car elle devrait devenir nulle en présence de l'air saturé. Dalton mesurait d'abord la force élastique f de la vapeur d'eau dans l'air par un procédé qui n'est autre que celui indiqué par Le Roy dès l'année 1750, c'est-à-dire en appliquant le *principe de la rosée*. Il vit ainsi que *la vitesse d'évaporation de l'eau est proportionnelle à la différence* $F - f$ *entre la*

force élastique maxima F de ce liquide pour la température de l'expérience et la force élastique f propre à la vapeur d'eau contenue dans l'air. Cette loi comprend comme cas particulier la précédente, puisque pour les liquides autres que l'eau, f est nul.

109. Influence de la pression de l'atmosphère en contact avec un liquide, sur la vitesse d'évaporation. — Dalton avait cru pouvoir conclure de diverses expériences que la vitesse de vaporisation variait en raison inverse de la pression du gaz. Les recherches de M. Laval ont montré que la vitesse de vaporisation varie proportionnellement à $\frac{1}{H^n}$ en appelant H la force élastique du gaz qui surmonte le liquide, et n un nombre dépendant de la nature du liquide et de celle du gaz, mais indépendant de la température. Voici les valeurs données par M. Laval pour le nombre n.

	DANS L'AIR	DANS L'HYDROGÈNE
Eau	1,18	0,78
Alcool éthylique . .	1,08	»
— méthylique . .	1,08	»
Benzine	0,66	»
Éther	0,61	0,49

Les expériences de Dalton et celles de M. Laval conduisent à la formule

$$v = k \frac{S(F - f)}{H^n} \qquad [13]$$

si l'on désigne par v la vitesse de vaporisation, S la sec

tion du vase, F la tension maxima, f la force élastique de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, et k étant un coefficient, probablement variable d'un liquide à un autre.

110. Froid produit par l'évaporation. — La transformation d'un liquide en vapeur constitue une dépense d'énergie que rend manifeste l'abaissement de température du liquide. Si l'on entoure le réservoir d'un thermomètre d'un peu de coton cardé et qu'on verse sur celui-ci un liquide très volatil, tel que de l'alcool ou de l'éther, un abaissement progressif de température se produit par le fait de l'évaporation. Pour rendre l'expérience visible à tout un auditoire, il est commode d'employer un appareil réservé d'ordinaire à d'autres usages : le *psychromètre* (fig. 3). On remplit d'éther le tube $b\,b'$ dans lequel plonge la gaze qui recouvre le réservoir de l'un des deux thermomètres, et on projette sur un écran l'image de l'appareil. Le thermomètre sec reste invariable, tandis que l'autre accuse un abaissement progressif de température.

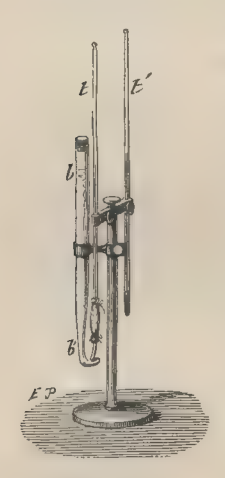


Fig. 3[1].

111.— Une remarquable expérience réalisée par Leslie en 1810, rend bien manifeste le froid que produit l'évapo-

[1] Les planches intercalées dans le texte, à l'exception de celles des appareils de M. Gernez, de M. Cailletet et de M. Wroblewski, sont extraites des *Éléments de physique médicale* de C.-M. Gariel et V. Desplats, 2e édition, Paris, Savy, 1884.

ration de l'eau. On place sous le récipient de la machine pneumatique un cristallisoir V contenant de l'acide sulfurique concentré, et l'on dispose un peu au-dessus une petite capsule en argent très mince, ou mieux en liège légèrement carbonisé à son intérieur, pour que l'eau qu'elle contient n'en mouille pas les parois. A mesure que l'air se raréfie, le liquide éprouve une évaporation de plus en plus

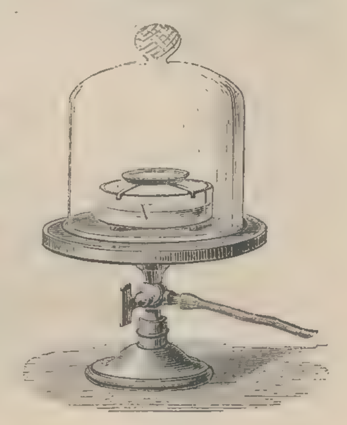


Fig. 4.
Expérience de Leslie.

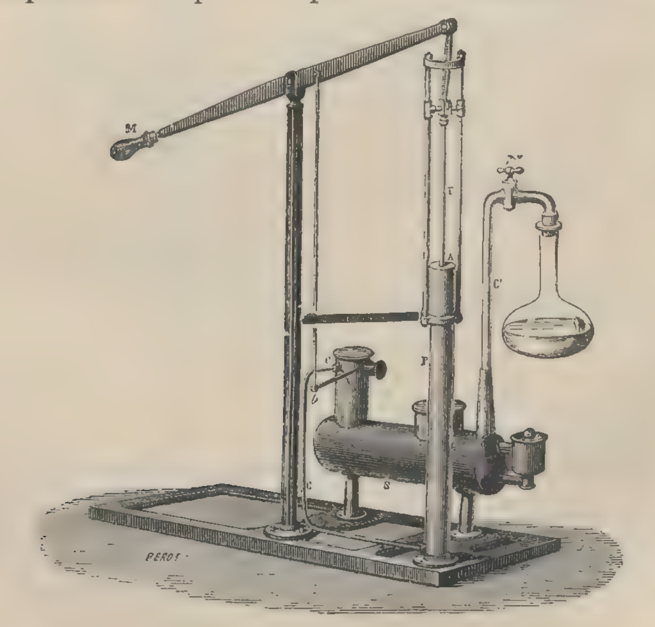


Fig. 5.
Appareil Edmond Carré. — P. Machine pneumatique. — S. Réservoir, doublé en plomb, pour l'acide sulfurique. — b. Levier commandant le mouvement de l'agitateur dans le réservoir à acide.

abondante ; les vapeurs sont absorbées par l'acide sulfurique, et l'abaissement de température devient suffisant pour amener la congélation.

M. Edmond Carré a construit un appareil qui fonctionne d'après le même principe, et permet d'obtenir en quelques instants une carafe d'eau frappée.

112. Chaleur de vaporisation. — *La quantité de chaleur qu'il faut donner à l'unité de poids d'un liquide pour le transformer en vapeur saturée à la même température est appelée chaleur de vaporisation.* — On lui conserve quelquefois le nom de *chaleur latente de vaporisation.*

Des difficultés pratiques s'opposent à sa détermination directe, mais on profite de la *réversibilité* du phénomène pour mesurer une grandeur équivalente ; la vapeur saturée, à une certaine température, abandonne en se liquéfiant, à la même température, une *chaleur de liquéfaction* égale à celle de vaporisation.

Nous reproduisons plus loin le tableau n° IV, publié par M. Berthelot, dans l'*Annuaire du Bureau des longitudes* pour l'année 1886. Il contient les chaleurs de volatilisation des éléments et de leurs principaux composés, rapportés à un même volume gazeux ($22^{lit},32$), sous la pression atmosphérique.

113. Conditions qui favorisent l'évaporation. — La quantité de chaleur absorbée pendant l'évaporation d'un liquide est évidemment proportionnelle au poids de liquide volatilisé; nous pouvons donc évaluer l'énergie de l'évaporation, soit par le poids de liquide disparu, soit par le nombre de calories absorbées. Il est facile de se rendre compte de quelques-unes des conditions qui

activent le phénomène, elles sont contenues dans la formule de Dalton (§ 107, p. 101).

$$[12] \qquad v = k \frac{S(F - f)}{H}$$

114. — Un accroissement de la surface doit manifestement produire un accroissement correspondant d'évaporation ou de perte de chaleur.

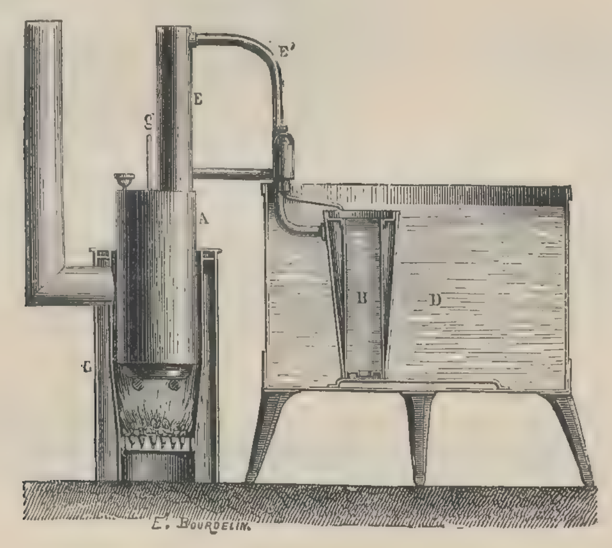


Fig. 6.

Appareil intermittent de M. F. Carré pour la production de la glace par le gaz ammoniac. — 1° Période de liquéfaction ; A. Cylindre en tôle contenant une solution saturée de gaz ammoniac. — *g*. Thermomètre indiquant la fin de l'opération lorsque la température atteint 130°. — D. Cuve d'eau froide. — B. Récipient annulaire où se liquéfie le gaz sous la pression de sa propre vapeur.

On sait que pour concentrer l'eau des salines ou l'eau de mer, on la fait tomber sur les piles de fagots des *bâtiments de graduation*. L'immense développement superficiel qui en résulte produit une évaporation rapide,

facilitée encore par l'orientation des bâtiments dans un sens perpendiculaire à la direction des vents les plus fréquents.

Pour le même motif, l'espace annulaire compris entre le cône extérieur du congélateur B (fig. 6 et 7) et le cylindre intérieur, est occupé par de nombreux godets qui décuplent la surface d'évaporation de l'ammoniaque liquifié.

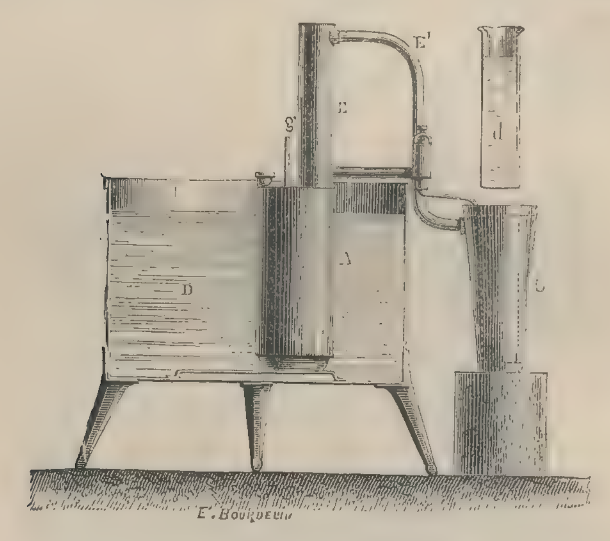


Fig. 7.

2° Période de congélation; B. Récipient annulaire renfermant dans de nombreux godets le gaz liquéfié. — D. Cuve d'eau froide. — *d*. Cylindre contenant l'eau à congeler, et que l'on descend dans l'intérieur du récipient annulaire B.

Dans l'appareil industriel à fabrication continue (fig.8), fondé sur le même principe, le réfrigérant C présente intérieurement des galeries circulaires superposées où se répand le liquide injecté par la pompe de compression. Des dispositifs analogues se rencontrent dans les appa-

reils Pictet, à acide sulfureux liquéfié, pour fabrication industrielle de la glace.

115. — L'influence de l'élévation de température sur

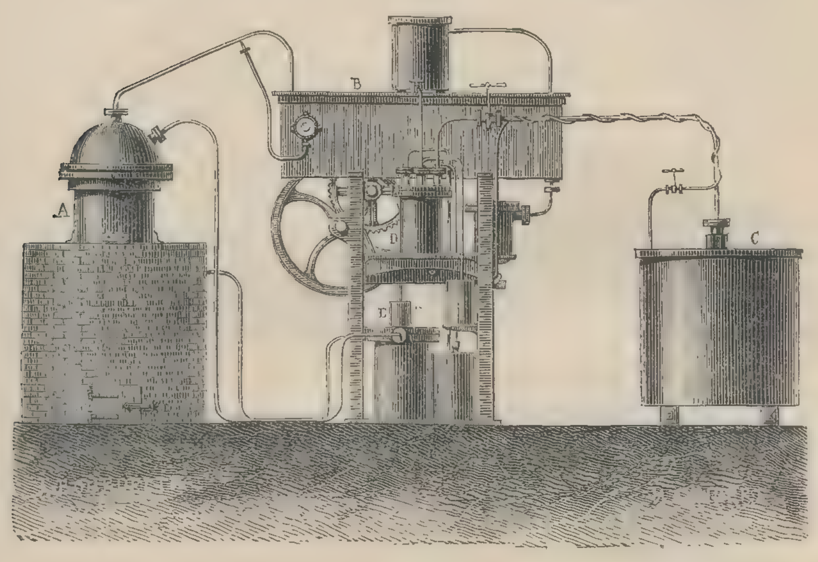


Fig. 8.

Appareil de M. F. Carré pour la fabrication continue de la glace. — A. Chaudière contenant la dissolution saturée de gaz ammoniac. — B. Liquéfacteur. — C. Réfrigérant. — D. Vase à absorption. — E. Pompe.

la vitesse d'évaporation est la conséquence de l'augmentation de tension de la vapeur ; celle de la diminution de pression de l'atmosphère qui environne le liquide est aussi manifeste ; l'expérience de Leslie, décrite plus haut, suffirait pour la mettre en évidence.

116. vaporation dans l'air en mouvement. — Mais il est d'autres conditions qui interviennent dans le phénomène et dont la formule de Dalton ne tient pas compte, entre autres, le *renouvellement rapide de l'atmosphère*

environnante. C'est ainsi que la mesure de l'évaporation diurne au moyen des *évaporomètres* dans les observations météorologiques, nécessite l'emploi de surfaces d'une faible étendue pour lesquelles la formule de Dalton :

$$[12] \qquad v = k \frac{S(F - f)}{H}$$

n'est plus applicable. Si l'on peut, sans erreur sensible faire $H = const.$, et poser $v = k S (F - f)$, on reconnaît que k est variable avec la surface. Lorsque l'air est calme, et que la surface d'évaporation est assez grande, la vitesse d'évaporation est bien proportionnelle à $(F - f)$, ainsi que l'avait établi Dalton ; il en est de même pour de petites surfaces, d'après des recherches récentes de M. Houdaille[1] ; mais la moindre agitation de l'air peut altérer complètement la loi du phénomène. Certaines considérations théoriques permettent de croire que l'évaporation dans l'air en mouvement peut être représentée par la somme de deux termes proportionnels, l'un à la *surface* S, l'autre au *périmètre* C.

M. Houdaille propose la formule

$$p = (F - f)\left(\alpha + \beta \frac{C}{S}\right) = \frac{v}{S}$$

dont il a vérifié la suffisante concordance avec les résultats expérimentaux.

On prévoit aisément l'importance que présenterait pour les déterminations *psychrométriques* la connaissance de la loi exacte d'évaporation dans l'air en mouvement.

[1] HOUDAILLE, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1885, t. C, p. 170.

M. Macé de Lépinay a montré qu'un moyen pratique de rendre satisfaisantes les données du *psychromètre* était de communiquer au thermomètre mouillé un mouvement de fronde assez rapide. La formule hypsométrique donne alors des résultats qui concordent avec ceux des hygromètres à condensation.

117. Évaporation des liquides dans des vases fortement chauffés. — On sait que des gouttes d'eau déposées sur une plaque métallique fortement chauffée, prennent une forme analogue à celle du mercure sur un plan horizontal. Dans les deux cas le liquide ne mouille pas le corps. Les diverses gouttes versées se rejoignent en une masse unique à bords arrondis, et persistent fort longtemps en cet état. L'expérience se fait ordinairement avec un *éolypile* (fig. 9), construit sur le modèle des lampes de plombier. La flamme de la lampe vaporise l'alcool que contient le réservoir ; le jet de vapeur traverse de bas en haut l'axe du réservoir annulaire et porte au rouge naissant les capsules ou creusets qu'on dépose au-dessus.

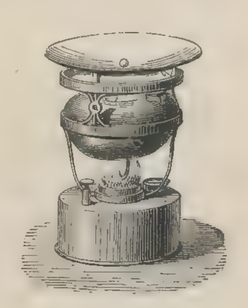


Fig. 9.
Caléfaction.

Les phénomènes que l'on produit dans ces conditions ont été découverts par Leidenfrost, en 1756 ; en France, c'est surtout M. Boutigny[1] qui les a étudiées avec soin.

[1] Boutigny, *Ann. de chimie et de physique*, 3e série, t, IX, p. 350 ; t. XI, p. 16 ; t. XXVII, p. 54 et t. XXVIII, p. 178. Voir aussi *Nouvelle branche de physique*, ou *Études sur les corps à l'état sphéroïdal ;* Paris, 1847.

De l'eau déposée sur une feuille métallique plane, portée au rouge naissant, y subit la *caléfaction*, s'y dispose en globules qui ne mouillent pas le métal, et restent à quelque distance de lui, car l'œil distingue entre eux les rayons d'une bougie située au delà. Poggendorff a constaté directement l'intervalle qui sépare le liquide du métal sous-jacent, par une expérience élégante que l'on répète souvent dans les cours. De l'eau acidulée est mise en caléfaction dans une capsule métallique : un fil de platine plonge dans le globule et communique avec une pile dont l'autre pôle aboutit à la capsule; un galvanomètre placé dans le circuit reste au zéro, montrant ainsi que le circuit est ouvert. Mais si on laisse refroidir la capsule, le galvanomètre indique bientôt que le circuit est fermé, et la caléfaction cesse aussitôt.

On peut renverser l'expérience : Une sphère métallique, chauffée au rouge et soutenue par un fil, est introduite dans un vase contenant de l'eau à 99° environ. Il n'y a pas ébullition ; cet état persiste tant que la sphère ne s'est pas trop refroidie, et l'on voit nettement une enveloppe gazeuze qui la sépare du liquide. Mais dès qu'elle atteint + 140°, le contact se rétablit, et l'ébullition se produit avec une telle intensité qu'une explosion en résulte et le vase est souvent brisé. Un phénomène analogue se produit si l'on met en caléfaction un peu d'eau dans un vase de bronze que l'on ferme avec un bouchon; on retire la source de chaleur, et quand le vase n'est plus qu'à 350° environ, le bouchon est violemment projeté. On peut expliquer par ce mécanisme certains cas d'explosion de chaudières à vapeur.

118. Température des liquides en caléfac-

tion. — Un thermomètre plongé dans de l'eau en caléfaction marque de 96 à 98° malgré le rayonnement de la capsule. Le fait est général, et donne lieu à de brillantes expériences de cours : Dans une capsule de platine chauffée au rouge blanc sur la flamme du chalumeau à gaz, on verse peu à peu de 8 à 10 centimètres cubes d'acide sulfureux liquéfié qui entre en caléfaction, et dans ce liquide on projette de 3 à 4 centimètres cubes d'eau. Celle-ci se congèle instantanément dans la capsule incandescente. Faraday, remplaçant l'acide sulfureux liquide par l'acide carbonique solide, et l'eau par le mercure, congela ce métal.

119. Causes de la caléfaction. — On a cru longtemps qu'un courant rapide de vapeur s'échappant de la surface inférieure du liquide en caléfaction suffisait pour expliquer le soulèvement de celui-ci et, par suite, l'intervalle observé.

M. Favé interprète tout autrement ces phénomènes que l'on désigne aussi sous le nom d'*état sphéroïdal*[1]: Le métal échauffé émet de la chaleur rayonnante, c'est-à-dire qu'il imprime à l'éther des ondes qui se propagent avec rapidité. Ce mouvement agissant de bas en haut, contre-balance celui qui est dû au poids de l'eau. Les bords du globule s'éloignant du métal deviennent plus minces, par conséquent moins lourds, et ils conservent une forme arrondie.

Nous croyons que ces conceptions théoriques ne constituent pas une véritable explication. Le fait indiscutable est que les liquides ne mouillent pas les corps chauds :

1 FAVÉ, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1877, t. LXXXIV, p. 975.

reste à en trouver la cause. M. Wolf a montré[1] que si la température s'élève peu à peu, la hauteur d'ascension de l'eau dans des tubes capillaires diminue ; d'où il suit qu'elle doit devenir nulle, puis se changer en une dépression. Par conséquent le ménisque terminal, d'abord concave, devient ensuite plan, puis convexe, comme pour le mercure, et dans ces conditions le liquide ne peut plus mouiller le vase. Cette explication empruntée aux phénomènes de capillarité et de tension superficielle semble réunir l'approbation de la plupart des physiciens.

120. Évaporation des liquides surchauffés. — Quand on chauffe fortement un liquide volatil au fond d'un tube de verre parfaitement purifié par des procédés particuliers, une évaporation rapide se produit, et la chaleur de vaporisation perdue ainsi, maintient le liquide à une température notablement inférieure à celle du bain-marie. On dit alors que le liquide est *surchauffé*. M. Gernez[2] a publié de nombreuses expériences sur ce cas intéressant.

Le sulfure de carbone, chauffé ainsi au bain-marie à 80° n'a jamais indiqué plus de 72°. — Les vitesses d'évaporation mesurées sur le tube gradué, en lisant la réduction de volume, ont été trouvées *proportionnelles à l'excès de la force élastique maxima de vapeur sur la pression atmosphérique*, c'est-à-dire conformes à la loi de Dalton.

121. Théorie moléculaire de la vaporisation.

[1] Wolf, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLIX, p. 230; 1857.

[2] Gernez, *Journal de physique théorique et appliquée*, t. III, p. 1241; 1874.

— M. Clausius a cherché à expliquer la *vaporisation* de la manière suivante :

Les vitesses de translation des molécules sont probablement très variables dans un même liquide ; une molécule traversant la surface libre du liquide dans des circonstances favorables, peut sortir de la sphère d'attraction des molécules voisines, et s'échapper en ligne droite dans l'espace situé au-dessus du liquide. Supposons cet espace limité par des parois et vide au commencement ; les molécules qui s'échappent ainsi forment une vapeur analogue à un gaz, et remplissent cet espace. Les molécules rebondissent contre les parois, se choquent entre elles, et viennent rencontrer la surface du liquide : les unes rebondissent, d'autres pénètrent par les pores et rentrent dans l'intérieur. Il s'établit ainsi un état d'équilibre dans lequel le nombre des molécules qui entrent est égal au nombre de celles qui sortent. La *densité maximum* de la vapeur dépend de la *vitesse moyenne* des molécules, et par conséquent de la température.

Lorsqu'un liquide se vaporise, il est clair que les molécules qui sortent en plus grande abondance sont celles qui sont animées de la plus grande vitesse ; d'après cela, la *force vive moyenne* des molécules qui restent devient moindre, et par conséquent la température du liquide s'abaisse ; pour conserver au liquide sa température primitive, il faut lui fournir une certaine quantité de chaleur ; c'est là ce qu'on appelle *chaleur latente de vaporisation*.

Un gaz situé dans l'espace placé au-dessus du liquide n'empêche pas la vaporisation, mais la rend seulement plus lente. Quand une molécule, s'échappant de la sur-

face, rencontre une molécule de gaz dans le voisinage, elle peut rebrousser chemin et rentrer dans le liquide ; il se formera donc pendant l'unité de temps un nombre moindre de molécules de vapeur que si l'espace était vide de gaz. Il en est encore de même au retour de la vapeur vers le liquide; les chocs produits par le gaz empêchent un certain nombre de molécules de rentrer dans le liquide. Comme les chances de choc sont les mêmes à l'entrée et à la sortie des molécules, les échanges qui ont lieu entre le liquide et la vapeur seront diminués dans le même rapport, et l'équilibre aura encore lieu pour la même densité de vapeur que si le liquide était en présence d'un espace complètement vide de gaz ; seulement l'équilibre sera plus lent à s'établir [1].

122. Application des principes de la théorie mécanique de la chaleur à la chaleur de vaporisation. — Dans son *Mémoire sur la puissance motrice de la vapeur*, Clapeyron a démontré qu'il existe entre la chaleur de vaporisation L, les volumes spécifiques u' et u de la vapeur et du liquide, et les variations correspondantes de la pression p et de la température t, la relation :

$$[14] \qquad L = \frac{T}{E}(u' - u)\frac{dp}{dt}$$

expression dans laquelle T est la température absolue, et E l'équivalent mécanique de la chaleur.

Si l'on connaît u' et u, ainsi que la loi de variation

[1] Voir Charles Briot, *Théorie mécanique de la chaleur*, 1869.

des forces élastiques maxima avec la température, la formule permettra de trouver la chaleur latente L.

Le volume spécifique u du liquide est négligeable par rapport au volume u' de sa vapeur, tant que la température n'est pas trop élevée. On peut donc simplifier la formule [14] et écrire d'une manière approchée :

$$[15] \qquad L = \frac{T}{E} u' \frac{dp}{dt}$$

Appelons δ la densité, par rapport à l'air, de la vapeur saturée, a la densité de l'air à la pression normale p_0, et à 0°, le volume spécifique u' a pour valeur :

$$u' = \frac{1}{a\delta} \frac{p_0}{p} \frac{T}{273}$$

ce qui donne pour la chaleur latente L :

$$[16] \qquad L = \frac{p_0}{273\,E\,a\,\delta} \frac{T^2}{p} \frac{dp}{dt}$$

123. Calcul de la chaleur de vaporisation de l'eau. — La formule précédente [16] appliquée à l'eau à 100° fournit une vérification remarquable des principes de la thermodynamique.

La densité δ de la vapeur d'eau saturée à 100° est égale à 0,640.

La pression normale p est de 10.333 kilogrammes par mètre carré; le poids du mètre cube d'air, $1^{kg},293$;

L'équivalent mécanique de la chaleur étant 425, et le

zéro absolu à — 273° ; il vient, pour la chaleur de vaporisation L de l'eau à 100° :

$$L = \frac{10333}{273 \,.\, 425 \,.\, 0{,}640 \,.\, 1{,}293} \, \frac{373^2}{10333} \, \frac{dp}{dt}$$

D'autre part, aux environs du centième degré, la force élastique maximum de la vapeur d'eau varie de $27^{mm},25$ par degré ; on a donc d'une manière très approchée :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{27{,}25}{760} \, 10333 = 383{,}12$$

ce qui donne pour la chaleur de vaporisation de l'eau :

$$L = \frac{373^2 \,.\, 383{,}12}{273 \,.\, 425 \,.\, 0{,}640 \,.\, 1{,}293} = 536{,}85$$

Or, la formule de Regnault donne L = 537.

124. Chaleurs latentes interne et externe. — La chaleur latente L que nous venons de calculer en restreignant la formule de Clapeyron, ne correspond pas à une notion théorique simple. Pendant la vaporisation, le travail externe nécessaire pour refouler l'atmosphère et vaincre la pression extérieure p, a dû absorber une quantité de chaleur dont nous n'avons pas tenu compte.

L'augmentation de volume étant $u' - u$ pour l'unité de poids du liquide, la chaleur absorbée par le travail externe est :

[17] $$\frac{1}{E} p (u' - u) = r$$

M. Zeuner [1] l'appelle *chaleur latente externe*. Si de la chaleur totale de vaporisation λ on retranche la *chaleur latente externe*, il reste la *chaleur latente interne* ρ donnée par l'expression :

$$[18] \qquad \rho = \lambda - \frac{1}{E} p(u' - u)$$

Cette *chaleur interne* de vaporisation exprime combien l'unité de poids de vapeur saturée sous la pression p contient de calories de plus que l'unité de poids du liquide générateur, à la même température.

Pour l'eau à 100°, on a :

$$\rho = 496{,}29$$
$$r = 40{,}21$$

La chaleur latente externe r est plus de $\frac{1}{13}$ de la chaleur latente totale.

Si la vapeur passe brusquement d'un faible volume sous une grande pression, à un grand volume sous faible pression, c'est-à-dire si elle se détend, le travail externe devient considérable, et il en résulte un grand abaissement de température : c'est ainsi que le jet de vapeur qui s'échappe d'une chaudière sous forte pression s'est refroidi à tel point que la main peut y séjourner sans crainte d'accident. Le même essai serait dangereux si la vapeur s'échappait d'un vase largement ouvert dans l'air, sous la pression atmosphérique, car sa température serait voisine de 100°.

[1] Zeuner, *Théorie mécanique de la chaleur*, 2e édit., p. 262.

125. Ébullition. — *La transformation rapide et tumultueuse d'un liquide en vapeur, traversant sous forme de bulles la masse du liquide, porte le nom d'ébullition.*

La vaporisation par voie d'*évaporation* est le seul mode régulier de transformation d'un liquide en vapeur : l'*ébullition* doit être considérée comme un cas particulier soumis à des causes perturbatrices nombreuses. On peut cependant énoncer les lois suivantes :

126. Lois de l'ébullition — *1° L'ébullition d'un liquide ne peut avoir lieu qu'à une température pour laquelle la tension maxima de sa vapeur devient supérieure à la pression que supporte la surface libre du liquide.* — Si la masse liquide emprisonne des gaz ou des vapeurs, la loi précédente se modifie ainsi qu'il suit :

L'ébullition d'un liquide qui tient emprisonné dans sa masse des gaz ou des vapeurs, se produit à la température pour laquelle la tension maxima de sa vapeur, augmentée de la pression du fluide emprisonné, devient égale à celle que supporte la surface libre du liquide.

2° Sous une pression constante, la température d'ébullition d'un liquide reste invariable. — Le point d'ébullition s'élève avec la pression.

3° Le travail de l'ébullition absorbe une quantité équivalente de chaleur, appelée chaleur de vaporisation.

Cette dernière loi est indentique à celle que nous avons énoncée (§ 112, p. 106) pour la vaporisation lente ou évaporation.

127. Variation du point d'ébullition avec la pression extérieure. — Prenons comme point de départ la pression normale, et imaginons en premier lieu

que l'on comprime l'air qui surmonte la surface libre du liquide : l'ébullition s'arrête, et ne reprend qu'à une température plus élevée.

Il paraît probable que l'influence de la pression ne doit pas dépendre de la nature du fluide qui la transmet, et que le phénomène restera identique si l'acroissement de pression est causé par la propre pression de la vapeur se produisant en vase clos. C'est ce qui a lieu dans la *marmite de Papin* (fig. 10). On a eu soin d'y introduire un peu d'eau, et un tube à essai contenant des fragments anguleux de soufre ; on chauffe jusqu'à ce que la vapeur s'échappe en soulevant la soupape de sûreté ; après refroidissement complet on trouve les fragments de soufre réunis en un seul dont la surface plane rend manifeste une fusion complète : la température intérieure a donc dépassé 113°, point de fusion du soufre. On voit que *le point d'ébullition s'élève avec la pression.*

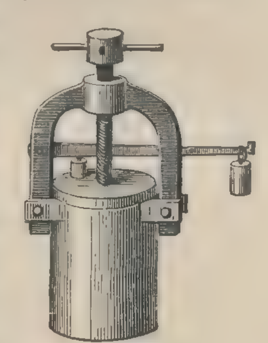


Fig. 10.
Marmite de Papin.

128. — L'ancienne expérience de Papin, déterminant l'ébullition de l'eau à basse température dans un ballon de verre d'où l'air a été chassé par ébullition prolongée, celle du *bouillant de Franklin*, dans laquelle la température de la main suffit pour faire bouillir l'acool intérieur, et, mieux encore, l'expérience de Leslie indiquée plus haut (§ 111, p. 105, fig. 4), démontrent que *le point d'ébullition s'abaisse avec la pression que supporte le liquide.* L'appareil de M. Edmond Carré (p. 105, fig. 5)

se prête très bien à l'expérience : dès que le manomètre indique une pression de 2 millimètres environ de mercure, une violente ébullition se produit dans l'eau froide de la carafe; bientôt sa surface libre se congèle, et l'on voit les bulles de vapeur qui viennent rompre cette couche de glace.

129. — La valeur de la force élastique maxima de la vapeur d'eau aux différentes températures a été mesurée avec soin par Dalton d'abord, Magnus et Regnault. Or, d'après la loi d'ébullition, un thermomètre sensible, plongé dans la vapeur d'eau bouillante, permet de connaître la pression atmosphérique, puisqu'il suffit de prendre dans les tables de Regnault la tension de la vapeur qui correspond à la température trouvée. Pour faire commodément cette expérience, Regnault a construit un petit appareil portatif appelé *hypsomètre* (fig. 11) qui peut remplacer le baromètre. Il consiste en un thermomètre très sensible D, qui donne la température de l'ébullition de l'eau d'une petite chaudière en cuivre A. Une cheminée de laiton C, dont les parties peuvent rentrer les unes dans les autres, soutient une lampe à alcool B, qui sert à faire bouillir l'eau de la chaudière. Les tables de Regnault indiquent la tension pour chaque dixième de degré entre 85 et 101°.

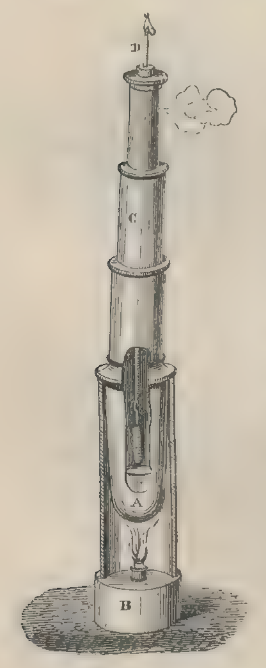


Fig 11.
Hypsomètre.

Si l'on ne tient pas à une grande exactitude, on peut se dispenser de faire le calcul un peu long que nécessite l'usage des tables de Regnault et de la formule de Laplace, et se servir de la formule très simple : $h = 294\ t$ dans laquelle h représente en mètres la différence d'altitude de deux points pour lesquels la température d'ébullition diffère de t° C. Cette formule a été proposée par M. Forbes, et M. Soret a reconnu que l'erreur maxima ne dépasse pas 24 mètres pour des altitudes inférieures à 3000 mètres.

A une erreur de 0°,01 dans l'évaluation de la température de la vapeur d'eau bouillante correspond une erreur moyenne de 0^{mm},27, dans la hauteur de la colonne mercurielle qui mesure la pression atmosphérique.

130. Mesure du point d'ébullition. — La détermination du point d'ébullition se fait d'une manière analogue à celle du point de fusion (§ 26, p. 27)[1].

Dans un tube deux fois recourbé, comme le tube de Mariotte, dont la plus petite branche est fermée, on introduit le liquide dont on cherche le point d'ébullition, puis du mercure, de façon que son niveau soit moins élevé dans la branche ouverte que dans l'autre d'où l'air doit être complètement chassé. On introduit ce tube avec un thermomètre très sensible, dans un ballon plein d'un liquide transparent dont le point d'ébullition est supérieur à celui du liquide à étudier. On chauffe jusqu'à ce que le niveau du mercure soit le même dans les deux branches. A ce moment, d'après la loi d'ébullition (§ 126,

[1] Voir Wundt, Monoyer et Imbert, *Traité de physique médicale*, 1884, p. 572.

p. 120), la tension de la vapeur du liquide est égale à la pression atmosphérique : c'est le point d'ébullition du liquide, dont la température est donnée par le thermomètre. Comme il est difficile de modérer le chauffage, on observe le thermomètre lorsque les niveaux du mercure n'ont pas encore atteint le même plan, puis lorsqu'ils l'ont dépassé, et l'on prend la moyenne des deux lectures.

Pour certains liquides, dont le point d'ébullition diffère peu de celui de l'eau, et qui n'attaquent pas le cuivre, on emploie avec avantage la chaudière de Regnault destinée au centième degré du thermomètre. L'appareil à double enveloppe de M. Berthelot donne des résultats très précis. Enfin, pour les corps qui ne bouillent qu'à une très haute température, on emploie des appareils analogues à ceux que nous avons indiqués pour le point de fusion.

Le *Tableau I des points d'ébullition* est annexé à celui des points de fusion. Certains nombres qui y figurent, surtout pour les températures extrêmes, ne sont pas définitifs. C'est ainsi que le dernier d'entre eux, le point d'ébullition du zinc, inscrit égal à 1300°, ne serait que de 930° d'après les remarquables travaux de M. Violle [1].

131. Retard à l'ébullition. — Gay-Lussac a signalé le premier dans les phénomènes d'ébullition des particularités importantes : l'ébullition de l'eau dans un vase métallique s'effectuait à 1° au-dessous de la température nécessaire pour produire le même résultat dans un vase de verre. La propriété conductrice et le poli des surfaces lui semblèrent les causes principales de ces diffé-

[1] Violle, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1882, t. XCIV, p. 720.

rences. Dans un vase de verre contenant du verre en poudre, l'ébullition devenait plus facile. L'acide sulfurique présentait un retard plus grand encore; pour éviter les soubresauts dans sa distillation, il imagina d'introduire dans l'acide quelques petits morceaux de fils de platine : les bulles de vapeur prenaient naissance à leur surface et surtout à leurs extrémités. Mais au bout d'un certain temps, l'efficacité de ce moyen disparaît.

132. Expérience de Donny. — Le retard à l'ébullition se montre bien nettement dans l'expérience classique imaginée par Donny, en 1844. De l'eau distillée est introduite dans un tube construit comme un *marteau d'eau*, que l'on aurait courbé au premier tiers de sa longueur (fig. 12). L'eau n'occupe qu'une partie de cette

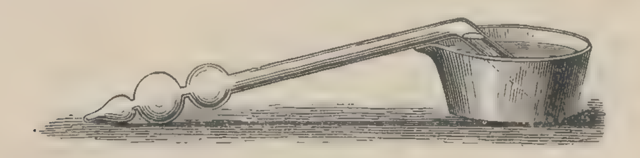


Fig. 12.

Expérience de Donny.

branche. On la chauffe au bain-marie dans de la glycérine jusqu'à atteindre + 137° : une évaporation rapide se produit, mais l'ébullition n'a pas encore lieu. Dès que la température dépasse + 137°, la colonne se rompt brusquement ; une partie est projetée dans les boules et en détermine souvent la rupture.

133. — L'ébullition de l'eau à plus haute température dans un vase de verre que dans un vase métallique poli, a été diversement interprétée. D'après M. Favé

« le verre aurait besoin d'une température plus haute que celle nécessaire au métal pour être en état de donner à toutes les vibrations indispensables à la vapeur d'eau l'intensité qu'il faut dans la condition où elle se forme. Le système des vibrations du foyer, s'il n'est pas bien en rapport avec celui des vibrations du vase, pourrait devenir aussi une cause de retard pour l'ébullition, et ce serait à ces deux causes réunies qu'il y aurait lieu d'attribuer le fait suivant : l'éther liquide, qui bout à 44° quand on le chauffe à feu nu, a pu être amené à 65° en se servant d'un bain-marie. »

Nous préférons à ces considérations bien hypothétiques la théorie de l'ébullition proposée par M. Gernez, et dont il nous reste à parler.

134. Théorie de l'ébullition. — On peut établir entre l'évaporation d'un liquide dans une atmosphère limitée et le phénomène de l'ébullition, un lien qui a été nettement indiqué par M. Gernez. Introduisons au sein d'une masse liquide une bulle d'air dont le volume ne soit pas trop petit. L'évaporation du liquide s'effectuera dans l'intérieur de cette bulle jusqu'à ce que la vapeur ait atteint, à son intérieur, la force élastique maximum correspondant à la température et aux conditions de l'expérience. La bulle augmentera de volume, et la poussée qu'elle éprouve de la part du liquide ambiant pourra devenir suffisante pour la détacher du solide auquel elle adhère. Elle viendra alors crever à la surface.

On peut réaliser cette expérience d'une manière très simple, même en chauffant à feu nu. Il suffit pour cela de se servir d'un ballon de verre, de un quart de litre ; on y fait séjourner pendant quelques heures de la potasse caus-

tique que l'on enlève ensuite par des lavages à l'eau bouillante, puis on l'emplit au tiers d'eau distillée que l'on chauffe avec ménagement. On enfonce alors la cloche à air dans l'eau jusqu'à 1 centimètre environ du fond du vase ; les bulles de vapeur viennent prendre naissance à l'orifice de la cloche et s'y dégagent d'une manière continue tant que dure l'action de la chaleur.

La même disposition peut être employée pour réaliser l'expérience de l'ébullition de l'eau dans le vide. A cet effet, on emploie un ballon à long col, contenant de l'eau distillée qu'on fait bouillir en chauffant fortement à feu nu. Lorsqu'on juge que l'air a été expulsé par la vapeur, on introduit lentement la cloche à l'extrémité d'un tube qui traverse un bouchon, et au moment où l'on retire du feu le ballon en pleine ébullition, on achève d'enfoncer le tube et d'ajuster le bouchon, puis on abandonne l'appareil à lui-même sur un support quelconque (fig. 13). Au contact de l'air ambiant la partie du ballon et de son col occupée par la vapeur se refroidit plus que le liquide; il se fait un vide partiel : le liquide est alors surchauffé, et des bulles de vapeur prennent naissance uniquement à l'orifice de la petite cloche et s'en dégagent d'une manière continue pendant environ trois quarts d'heure sans qu'il soit nécessaire d'acélérer le refroidissement de la partie du ballon occupée par la vapeur.



Fig. 13.
Expérience de M. Gernez.

Ces expériences réussissent à coup sûr et quelle que soit

la nature du gaz introduit artificiellement dans le liquide surchauffé.

On détermine l'ébullition avec des cloches d'un diamètre quelconque, qu'elles soient larges ou capillaires.

Il en est de même lorsque l'air ou le gaz introduit n'est en contact avec le liquide que par les mailles très serrées d'une toile métallique, contrairement à l'assertion de M. Tomlinson[1].

135. — La nécessité de la présence de gaz pour que l'ébullition se produise est démontrée par l'expérience suivante, due également à M. Gernez (fig. 14). A l'aide d'une

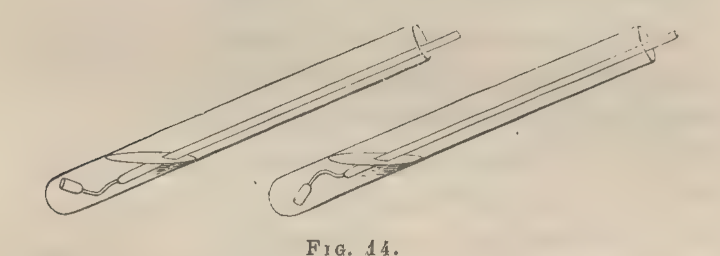


Fig. 14.

Expérience de M. Gernez.

cloche inclinée, bien purgée d'air, il saisit au passage une bulle de vapeur. Celle-ci va se loger à la partie supérieure de la cloche et devient aussitôt un centre d'évaporation et point de départ d'un nombre indéfini de bulles. Si on cesse de chauffer, l'ébullition ne tarde pas à s'arrêter, et l'on constate, au sommet de la cloche, la présence d'une petite bulle d'air.

[1] D. Gernez, *Recherches sur l'ébullition* (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. IV, p. 370, 1875).

Lorsque, par des précautions spéciales, on réussit à faire disparaître toute trace de gaz, l'ébulition devient fort difficile; elle n'a plus lieu qu'avec de violents soubresauts. Les liquides dans cet état sont dits *surchauffés*. Étudions quelques-unes de leurs propriétés.

136. Propriétés des liquides surchauffés. — Le frottement d'une baguette de verre contre les parois d'un vase de même matière contenant un liquide surchauffé, détermine l'apparition de bulles gazeuses; le dégagement cesse à chaque interruption, et le phénomène peut se reproduire indéfiniment, ainsi que l'a constaté M. Gernez.

Il faudrait conclure de là, d'après M. Favé[1], que le travail mécanique du frottement développe dans le verre des vibrations de durée et de densité convenables qui communiquent à la vapeur d'eau, avec leur force vive, quelqu'une de ses vibrations constitutives. Cette force vive était promptement absorbée par la vapeur dont la formation s'arrêtait dès que le frottement avait cessé. Le développement, par le frottement, de vibrations qui n'existaient pas ou qui manquaient d'intensité, est ici tout à fait analogue à ce qui se passe quand le frottement fait naître la phosphorescence. Comme il est certain que le frottement de la baguette de verre contre le vase développe des vibrations, cela confirmerait le rôle attribué par M. Favé aux vibrations de l'air, dans les expériences de Gernez, aux vibrations du fil de platine dans l'ébullition de l'acide sulfurique, et enfin aux vibrations du vase dans l'expérience précédente.

[1] Favé, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1878, t. LXXXVI, p. 524.

137. Ebullition des liquides surchauffés provoquée par un mouvement vibratoire. — Les liquides surchauffés, soumis à l'action de mouvements vibratoires, présentent des phénomènes de brusque ébullition comparables à ceux des dissolutions gazeuses sursaturées ou encore des liquides explosifs. On procède comme il a été dit (§ 134, p. 126). Le liquide qui se prête le mieux, d'après M. Gernez, à ce genre d'expérience, est l'éther méthylchlorhydrique, qui bout à — 23° et que l'on peut se procurer et manipuler facilement grâce aux intéressantes recherches de M. Vincent.

Voici comment on peut réaliser l'expérience : On dispose sur un tube soigneusement nettoyé un entonnoir muni d'un filtre, et l'on y fait tomber le liquide en ouvrant le réservoir P (fig. 17, p. 148) qui le contient; une quantité relativement petite du liquide s'évapore; il refroidit l'entonnoir et le tube, qui se remplit. On abandonne le tube à un réchauffement spontané : le givre qui le recouvrait fond bientôt. Si l'on fait alors vibrer le tube en le frottant longitudinalement avec un drap mouillé, une vive ébullition se produit, mais s'arrête aussitôt, car cette vaporisation subite ramène le liquide à une température voisine du point normal d'ébullition.

138. Ebullition des liquides superposés, non miscibles. — Cette étude, commencée par Magnus en 1837, a été continuée par Regnault en 1854, et par Is. Pierre en 1872. Elle présente diverses particularités que Regnault résume en ces termes : « Cette ébullition est toujours très irrégulière, et le thermomètre, même lorsqu'il se trouve seulement dans la vapeur, éprouve de grandes variations, suivant la manière dont la chaleur

est appliquée au fond de la chaudière et suivant l'énergie plus ou moins grande de l'ébullition. Ce n'est que sous certaines pressions, et quand l'ébullition est très modérée, que l'on trouve que le thermomètre plongé dans la vapeur indique une température qui s'éloigne peu de celle à laquelle la somme des forces élastiques des deux vapeurs isolées est égale à la pression de l'atmosphère qui s'oppose à l'ébullition[1]. »

139. — M. Gernez a repris cette étude dont nous donnerons l'analyse. La loi qui se dégage de ses expériences est la suivante :

La température à laquelle l'ensemble de plusieurs liquides non miscibles entre en ébullition ne diffère que d'une fraction de degré de celle où la somme des tensions maxima des vapeurs des liquides est égale à la pression supportée. — La vérification a porté sur divers mélanges déjà étudiés par Regnault : sulfure de carbone et eau, benzine et eau. Les liquides, superposés par couches de quelques centimètres dans des tubes à essai de 2 à 3 centimètres de diamètre, étaient chauffés au bain-marie; un thermomètre très sensible donnait la température du mélange. Pour provoquer l'ébullition, qui, sans cette précaution eût subi un retard important, Gernez employait une petite cloche à air obtenue en étranglant à la lampe un tube de verre à 1 centimètre de son extrémité ; le bord de cette cloche, usé obliquement, était amené à la surface de séparation des deux liquides, et l'orifice s'ouvrait moitié dans l'un, moitié dans l'autre

1 Regnault, *Relation des expériences sur les machines à feu*, t. II, p. 742.

liquide. On ne laissait dans la cloche qu'une très petite bulle d'air qui suffit à amorçer l'ébullition et à l'entretenir pendant un temps quelconque.

140. — L'application de ce procédé d'observation a conduit M. Gernez à une expérience intéressante [1] : on remplit incomplètement d'eau une petite cloche à ébullition, et on la retourne pour la plonger dans de la benzine ou du chlorure de carbone chauffé au bain-marie : on observe que des bulles de vapeur se dégagent rapidement, et d'une manière continue, à des températures inférieures de plus de 10° au point d'ébullition du liquide sous la même pression. Avec l'essence de térébenthine, le même phénomène se produit vers 95°. L'explication de ce fait est des plus simples : la bulle d'air de la cloche se trouve intercalée entre deux couches liquides, l'une, inférieure, l'essence, l'autre, supérieure, l'eau restée suspendue par capillarité. Les deux liquides y dégagent leur vapeur; si donc la température est telle que la somme des tensions maxima des vapeurs soit plus grande que la pression supportée, la bulle de vapeur se dégagera en partie, laissant sous la cloche une atmosphère dans laquelle le même phénomène se reproduit jusqu'à ce que l'eau retenue dans la cloche soit complètement vaporisée, ce qui demande un temps d'autant plus long que l'eau est en présence de liquides plus volatils.

141. Ébullition des mélanges liquides. — La loi qui domine ces phénomènes très complexes est la suivante : *Le point d'ébullition du mélange de plu-*

[1] GERNEZ, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1878, t. LXXXVI, p. 475.

sieurs liquides est tel que la pression du mélange de leurs vapeurs soit égale à la pression que supporte la surface libre du liquide complexe.

Lorsque le mélange ne contient que deux liquides, tels que l'alcool et l'eau, il est possible de construire une table des points d'ébullition correspondant à des dissolutions de richesse connue; inversement, de la connaissance du point d'ébullition on déduira la richesse du mélange. Tel est le principe des divers *ébullioscopes*. L'un des meilleurs est celui de M. Malligand [1]. En raison de l'influence de la pression variable de l'atmosphère, l'opération comprend deux parties : détermination successive des points d'ébullition de l'eau, puis du mélange alcoolique. On amène le zéro d'une réglette en face de la première indication du thermomètre ; la division lue en regard de la seconde donne directement le titre en alcool.

142. Influence des phénomènes capillaires sur l'ébullition. — Dans tout ce qui précède nous avons considéré la force élastique maxima d'un liquide comme fonction de la température seule. Nous admettions implicitement que la forme de la surface de séparation du liquide et de l'atmosphère de vapeur qui le surmonte n'a aucune action. Si l'on se reporte aux remarquables propriétés que présente la surface des liquides et qui la rendent comparable à une membrane parfaitement élastique dans des limites encore assez étendues [2], il est à prévoir que les phénomènes de capillarité qui en décou-

[1] Voir la description de l'appareil dans BUIGNET, *Manipulations de physique*, p. 227.

[2] Expériences de Dupré, de Pasteur, de Van der Mensbrugghe, etc., sur la tension superficielle des liquides.

lent doivent influer sur l'ébullition. Sir W. Thomson considère un tube capillaire plongé dans un liquide; celui-ci s'élève dans ce tube à un certain niveau A, situé à une hauteur h au-dessus du niveau B du liquide dans la cuvette.

Supposons que la température soit la même dans toute l'enceinte, et qu'il n'existe dans celle-ci que la vapeur du liquide : les principes fondamentaux de la thermodynamique démontrent qu'il y a équilibre dans ces conditions, c'est-à-dire qu'il n'y a ni évaporation ni condensation de vapeur en A et en B. Or, la force élastique f de la vapeur en A est plus faible que la force élastique F de la vapeur en B, précisément de la pression $h\delta$ qu'exerce, par unité de surface, une colonne de cette vapeur (δ représentant le poids spécifique absolu de la vapeur), puisqu'on a, dans l'état d'équilibre :

$$[19] \qquad F = f + h\delta$$

Mais f et F doivent être les forces élastiques maxima, la première à la surface courbe A, la seconde à la surface plane B, puisqu'il n'y a ni évaporation ni condensation à ces surfaces. Ainsi la force élastique maxima correspondant à une surface courbe n'est pas la même que celle qui correspond à une surface plane.

Du reste, il est aisé de calculer h au moyen de la constante capillaire a relative à la surface de séparation du liquide et de sa vapeur en A, et au moyen des rayons de courbure principaux R et R′ de cette surface. En effet, désignons par p la brusque augmentation de pression par unité de surface qui a lieu en passant du côté convexe (liquide) au pcôté concave (vaeur), on a :

$$p = a\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) \qquad [20]$$

Comme f est la pression qu'exerce par unité de surface la vapeur en A, la pression par unité de surface dans le liquide en A est $f - p$, et la force élastique au niveau de B dans le tube est $f - p + h\,d$, en appelant d le poids spécifique absolu du liquide. On a donc :

$$F = f - p + h\,d \qquad [21]$$

En égalant les valeurs de F données par [19] et par [21], il vient :

$$h = \frac{p}{d - \delta} \text{ et, en vertu de [20] : } h = \frac{a}{d - \delta}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)$$

Enfin, en introduisant cette valeur de h dans la relation [19], celle-ci devient :

$$F = f + \frac{a\delta}{d - \delta}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) \qquad [22]$$

Dans cette formule d et δ peuvent représenter les densités du liquide et de sa vapeur. Telle est la relation qui doit lier la force élastique maxima f correspondant à une surface concave du côté de la vapeur, à la force élastique maxima F correspondant à une surface plane pour une même température.

Cette formule est générale, du reste, quel que soit le

signe de la courbure $\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R'}\right)$. Si la suface de séparation est convexe du côté de la vapeur, la force élastique maxima f est supérieure à F, et d'autant plus que la courbure est plus forte. Il résulte de ce fait une conséquence intéressante : *Si dans une atmosphère de vapeur, de grosses gouttes et de petites se trouvent en suspension, les petites gouttes peuvent s'évaporer tandis que les grosses peuvent condenser de la vapeur à leur surface*, l'atmosphère n'étant pas saturée pour les premières, et étant plus que saturée pour les secondes. La formation des nuages et leur résolution en pluie présentent une application de ces faits.

143. Premier cas : Ébullition normale. — Appliquons les observations qui précèdent à la théorie de l'ébullition formulée (§ 134, p. 126). Si l'on désigne par a la *constante capillaire*, par R et R′ les rayons de courbure principaux de la surface d'une bulle gazeuse, il y a, en passant du côté convexe au côté concave de la bulle, une brusque augmentation p de la force élastique, donnée par la formule

$$[20] \qquad p=a\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R'}\right)$$

Dans le cas particulier où nous sommes, la bulle peut être considérée comme sphérique : R est égal à R′ et la formule se réduit à

$$p=\frac{2a}{R}$$

On voit que p est d'autant plus grand que R est plus petit.

Soient H la pression exercée par le liquide sur l'unité de surface de la bulle,

f la tension maxima de la vapeur du liquide dont la bulle est saturée,

h la force élastique de l'air contenu dans la bulle; l'état général de tension s'exprime par la relation :

$$[23] \qquad H + p = h + f$$

dans laquelle f est une fonction de la température ainsi que du rayon de courbure R.

A basse température l'égalité [23] est satisfaite parce que f est très petit ; mais à mesure que la température s'élève, f augmente, et la bulle grossit. Soient V le volume, toujours très petit, de l'air sec qui la constitue à la température considérée et sous la force élastique H du liquide environnant, et V′ le volume de la bulle échauffée et saturée de vapeur ; celui-ci sera représenté par l'expression.

$$[24] \qquad V' = V\frac{H}{h} = V\frac{H}{H + p - f}$$

Dans la théorie de l'ébullition nous avons admis que les dimensions de la bulle d'air étaient assez grandes. Dès lors la pression capillaire p est négligeable, f est égal à H qui, à la même température, correspond à une surface de séparation plane entre le liquide et sa vapeur. Dans ces conditions, dès que F devient égal à H, la bulle doit grossir au delà de toute limite, et le phénomène d'ébullition se produit. C'est là le cas de l'*ébullition normale*.

DEUXIÈME CAS : ÉBULLITION DES LIQUIDES SURCHAUFFÉS. — On a vu que le moyen pratique d'obtenir la surchauffe était de faire disparaître autant que possible toute trace d'air ou de corps étrangers qui recouvrent d'ordinaire la surface des vases. Cette condition revient à admettre que les bulles d'air qui resteront malgré toutes précautions, sont de très faibles dimensions. Dès lors la pression capillaire p cesse d'être négligeable, et f est plus petit que dans le cas précédent, à la même température, puisque c'est une force élastique maxima correspondant à une surface de séparation concave du côté de la vapeur.

Pour ces deux raisons, à la température à laquelle H est égal à F et où l'ébullition normale se produirait, $H + p - f$ n'est pas encore nul ; la bulle reste dans ce cas très petite, et l'on peut échauffer encore le liquide sans le voir bouillir : il y a *surchauffe*.

Si l'on se rapporte à la formule [22], on voit que f ne diffère de F que d'une quantité très petite par rapport à p. La principale cause de surchauffe est donc l'influence de la pression capillaire p, et non la différence entre f et F.

C'est seulement quand la température est devenue assez élevée pour que f soit égal à $H + p$ que la bulle grossit démesurément et que l'ébullition se produit. Ainsi s'explique le *retard à l'ébullition*. Par conséquent cette température est d'autant plus élevée que le rayon primitif de la bulle est plus petit, c'est-à-dire que le nettoyage de la surface solide a été plus parfait.

Quand la température est assez élevée pour que l'on ait :

$$f = H + p$$

le grossissement de la bulle doit se faire brusquement, car à mesure qu'elle grossit, f augmente et p diminue. La force élastique $h + f$ à l'intérieur de la bulle augmente donc, tandis que la pression $H + p$ que supporte, par unité de surface, son pourtour interne, diminue. Pour cette double cause l'équilibre est détruit, la colonne liquide se rompt, comme nous l'avons vu dans l'expérience de Donny, et une sorte d'explosion se produit au moment où cesse la surchauffe.

On voit que le *retard à l'ébullition* est intimement lié aux phénomènes de *capillarité :*

144. Volatilisation des solides. Sublimation. — Certains corps solides possèdent à la température ordinaire une tension de vapeur appréciable par des mesures directes ; les expériences classiques de Gay-Lussac et de Regnault sur la tension de vapeur de la glace en sont un exemple. Le camphre, l'iode, le benzène, l'acide acétique cristallisable, presque toutes les matières odorantes solides sont dans le même cas. L'évaporation de la neige sous un courant d'air sec a frappé tous les observateurs [1]. D'autres substances agissent de même si l'on élève assez leur température. C'est ainsi qu'un grand nombre de métaux, soumis à des températures relativement peu élevées, de 100 à 400°, émettent dans le vide des vapeurs assez abondantes pour constituer par leur condensation des dépôts susceptibles d'être pesés [2]. Tels

[1] Le 5 janvier 1881, dans la matinée, une couche de neige de 4 à 5 centimètres d'épaisseur recouvrait le sol de Lyon. En moins de deux heures un vent du nord, faible mais appréciable, fit disparaître la totalité de la neige, bien que la température fût restée fixée à — 7°.

[2] Demarçay, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1882, t. XCV, p. 183.

sont surtout le cadmium, le zinc, l'antimoine, le bismuth, le plomb et l'étain. La volatilité du cadmium est déjà sensible à 160°, celle du zinc à 184°, de l'antimoine et du bismuth à 292°, du plomb et de l'étain à 360°.

Pour tous ces corps, l'état liquide a été franchi avec une telle rapidité qu'il est permis de douter qu'il ait été réalisé, ne fût-ce qu'un instant. Lorsque, sous l'action de la chaleur, cette transformation en vapeur se produit, on dit que le corps *se sublime*. Un abaissement de température produit le phénomène inverse : la vapeur se solidifie et le plus souvent revêt la structure cristalline. C'est sur ces propriétés qu'est fondée la purification de l'iode par *sublimation*.

La pression que supporte le corps pendant la sublimation a une grande influence, car il arrive un moment où le solide, à la fois chauffé et comprimé, entre en fusion : tout se passe alors comme dans le cas ordinaire.

145. Dissociation. — Les phénomènes de *dissociation*, découverts par H. Sainte-Claire Deville, se rattachent plus spécialement à la chimie, puisqu'ils indiquent les limites assignées à certaines *décompositions* par la tendance aux *combinaisons* inverses. Mais l'analogie des lois qui les régissent avec celles des tensions de vapeurs, et des dissolutions ; d'autre part quelques points de contact avec les changements d'état, nous obligent à ne pas les passer sous silence.

146. Dissociation de la vapeur d'eau. — C'est en étudiant l'action des températures élevées sur la vapeur d'eau que H. Sainte-Claire Deville fut conduit à établir des lois dont les recherches ultérieures démontrèrent la généralité. — Lorsqu'on chauffe de la vapeur d'eau au-

dessus de 1000° à une température T, dans un vase hermétiquement clos, elle se décompose partiellement en oxygène et hydrogène : mais cette décomposition est *limitée ;* elle cesse dès que la tension du mélange des deux gaz a acquis une certaine valeur *f*. Si l'on élève la température à T′, la décomposition partielle augmente ; une plus grande proportion des deux gaz est mise en liberté, mais cette proportion est encore limitée ; elle s'arrête quand la tension du mélange a acquis une valeur *f′* supérieure à *f*. Si, après avoir passé de la température T à la température T′, on redescend de nouveau à T, une partie du gaz oxygène et hydrogène mis en liberté pendant l'échauffement, se recombine pendant le refroidissement, de telle manière que la tension *f′* de ce mélange, laquelle correspondait à T′, redevienne égale à *f*, tension correspondant à T.

147. Dissociation du carbonate de chaux. — M. Debray en chauffant vers 860° (température d'ébullition du cadmium), du carbonate de chaux enfermé dans un vase clos, a constaté que le carbonate se décompose partiellement en chaux vive et en gaz acide carbonique, et que la décomposition s'arrête lorsque le gaz mis en liberté exerce sur le carbonate non décomposé une pression de 85 millimètres. Si on enlève à l'aide d'une machine pneumatique, une partie de l'acide carbonique, la décomposition recommence ; elle s'arrête de nouveau quand la tension du gaz a repris la valeur de 85 millimètres, constante pour cette température. Si l'on porte le carbonate de chaux à la température d'ébullition du zinc, une plus grande quantité de carbonate est décomposée, mais la décomposition est encore limitée ; elle cesse dès que le gaz mis en liberté a

acquis une tension de 520 millimètres. Si on laisse ensuite la température s'abaisser lentement, l'acide carbonique se recombine à la chaux, et le vide se produit dans l'appareil revenu à la température ordinaire.

Ces phénomènes sont généraux, et se montrent chez les composés organiques aussi bien que chez les composés minéraux. On peut les exprimer par les lois qui suivent.

148. Lois de la dissociation. — *1° Lorsqu'un corps formé d'éléments capables de se recombiner directement, est soumis, en vase clos, à une température suffisante, la décomposition du corps a une limite invariable pour une même température.*

2° La limite de dissociation est atteinte lorsque la tension des éléments gazeux a acquis une valeur maxima invariable pour un même corps, à une même température, et appelée tension de dissociation.

3° La tension de dissociation s'élève et s'abaisse avec la température.

M. Isambert a étudié la dissociation des composés définis que l'on obtient en faisant absorber le gaz ammoniac sec par divers chlorures métalliques et en particulier par la chlorure d'argent. La loi qui unit la tension de dissociation à la température a été représentée par des courbes; leur étude se traduit ainsi : *Les tensions de dissociation croissent d'une manière continue et très rapide à mesure que la température s'élève. On peut les représenter graphiquement par une courbe semblable à celles des tensions de la vapeur d'eau*

MM. Troost et Hautefeuille ont montré que pour certains corps, tels que le sesquichlorure de silicium, la courbe de dissociation, après s'être élevée rapidement,

s'infléchit, passe par un maximum et décroît quand la température continue de croître.

Si nous négligeons ces derniers résultats qui ne sont peut-être que de rares exceptions, on saisit l'analogie qui unit les lois de dissociation avec celles des tensions de vapeurs saturées.

On voit que les caractères de la dissociation sont la *continuité* entre deux limites de température de laquelle elle est *fonction* : nulle pour la limite inférieure, elle est totale pour la limite supérieure, et, entre elles, possède une valeur *finie*, *partielle*, *invariable*. C'est ce dernier caractère dont il faut prouver l'existence pour ne pas confondre la dissociation avec une simple décomposition. Cette distinction ne laisse pas que de présenter parfois des difficultés pratiques, ainsi que le prouve le savant débat engagé entre M. le professeur Moitessier [1] et M. Isambert [2] sur le bisulfhydrate d'ammoniaque, l'hydrate de chloral, etc.

La théorie de la dissociation a été établie dans toute sa généralité à l'aide des données de la thermodynamique. M. Berthelot a montré que la différence d'énergie intérieure pouvait se représenter par

$$[25] \qquad Q_T - Q_t = p - (c' - c)(T - t)$$

en appelant p le poids total, c' et c les chaleurs spécifiques moyennes du composé et des éléments. La relation

1 Moitessier et Engel, *Sur la dissociation du sulfhydrate d'ammonium (Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1879, p. 237).

2 Isambert, *Sur la vapeur de bisulfhydrate d'ammoniaque* (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1879, t. LXXXIX).

générale qui lie entre elles les quantités H, h, t, est donc :

$$[26] \qquad A\,\mathfrak{T}_{H}^{h} = p\,(c - c')\,(T - t)$$

Cette relation s'applique à toutes les questions de dissociation [1], de vaporisation, de tensions et de transformations isomériques, comme celle du paracyanogène, etc.

La dissociation présente aussi les plus grandes analogies avec la dissolution ; il suffit, pour s'en convaincre, d'examiner les agents, autres que la température, qui peuvent faire varier le phénomène, et l'on arrive aux énoncés suivants qui ne sont que des conséquences des lois précédentes :

1° Si l'on abaisse la pression exercée sur un corps en voie de décomposition, au-dessous de la *tension de dissociation*, la décomposition se continue jusqu'à devenir totale.

2° Le passage d'un gaz étranger dans l'appareil à dissociation accélère la décomposition.

3° Si l'on augmente la pression des gaz dégagés jusqu'à la rendre supérieure à la *tension de dissociation*, la décomposition se ralentit.

149. Applications des principes de la vaporisation. — *1° Applications physiques.* — Le point d'ébullition des liquides constitue pour ces corps un caractère spécifique de première valeur. D'autre part la détermination précise de cette constante par les méthodes

[1] ISAMBERT, *Théorie générale de la dissociation (Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1884, t. XCVIII, p. 805).

indiquées (§ 130, p. 123) permet de reconnaître la pureté des substances, et leur homogénéité.

Il est des cas cependant où la constance du point d'ébullition peut appartenir en réalité à un mélange complexe. En mêlant 91 parties de sulfure de carbone et 9 parties d'acool, on obtient un liquide hétérogène qui bout à 43°,5 et qui conserve cette température pendant tout le temps que dure son ébullition. En pareil cas, les deux vapeurs se formant dans la proportion même où se trouvent mêlés les deux liquides, l'ébullition ne modifie en aucune manière la nature du mélange, et celui-ci se comporte, à l'égard du thermomètre, comme se comporterait un liquide absolument homogène.

Étant donné un mélange de deux liquides qui se dissolvent en toutes proportions sans se combiner chimiquement, si ces deux liquides ont des points d'ébullition notablement différents, il suffit de déterminer celui qui appartient à leur mélange pour connaître les proportions dans lesquelles ils ont été mêlés.

150. — La distillation a pour but, soit de séparer l'un de l'autre deux ou plusieurs liquides dont les points d'ébullition diffèrent sensiblement, soit de séparer une substance volatile d'autres corps plus ou moins fixes.

Tout appareil distillatoire comprend : 1° un vase où le mélange est chauffé; 2° une chambre où les vapeurs émanées du liquide subissent une sorte de triage ; 3° un tube qui fait communiquer la chambre à vapeur avec la chambre à condensation; 4° la chambre à condensation.

L'appareil distillatoire le plus simple comprend une cornue dont le col se rend dans un ballon refroidi : la panse, le sommet et le col de la cornue représentent les

trois premières parties ; le ballon constitue la chambre à condensation.

L'*alambic* (fig. 15) a ces quatre régions distinctes, sous les noms de : 1° *cucurbite*, C; 2° *chapiteau* ou *dôme*, A ; 3° *allonge*, T ; 4° *serpentin*, S et *réfrigérant*, R. — Le dôme a parfois un développement et une structure

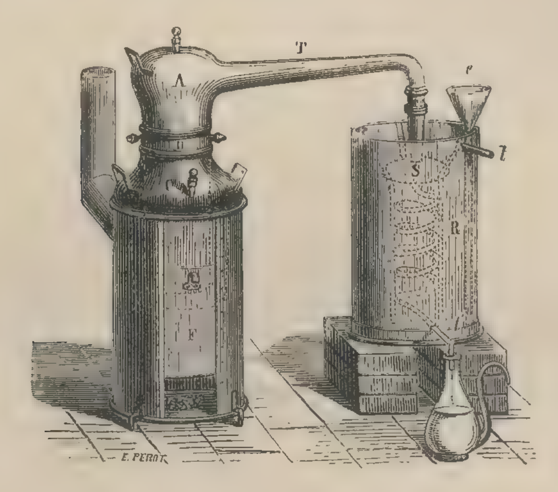


FIG. 15.

Alambic ; — C. Cucurbite. — A. Chapiteau ou dôme. — T. Allonge. — S. Serpentin. — R. Réfrigérant.

fort compliqués : c'est là que le mélange de vapeur doit se dépouiller des plus volatiles par un triage dont les conditions sont encore mal connues. On sait le profit que la chimie organique retire de la *distillation fractionnée*, et c'est surtout pour lui donner des trieurs de vapeurs efficaces que l'art du souffleur épuise toutes ses ressources.

151. TITRAGE DES LIQUEURS ALCOOLIQUES. — On distille environ les trois quarts du volume des mélanges

riches en alcool; on rétablit avec de l'eau le volume primitif et on lit les indications d'un alcoomètre de Gay-Lussac. On effectue la correction relative à la température.

Richesse alcoolique d'un vin. — On fait usage de l'appareil Salleron (fig. 16).

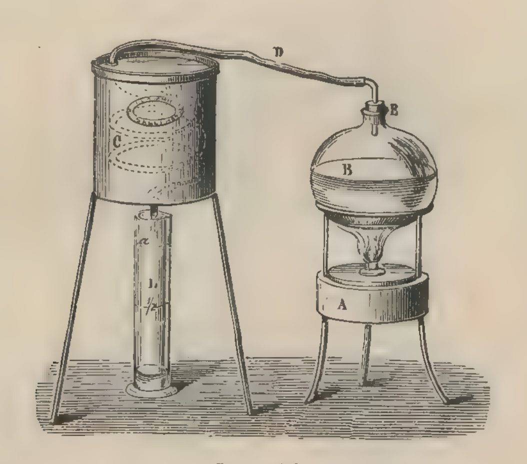


Fig. 16.

Appareil Salleron.

On chauffe dans un ballon B un volume de vin remplissant l'éprouvette L, jusqu'au trait *a*. On arrête l'opération quand le liquide atteint un second trait correspondant à la moitié du volume employé. Tout l'alcool du vin se trouve dans cette partie. On achève de remplir l'éprouvette L, avec de l'eau jusqu'au trait *a*, et on a un liquide contenant sous le même volume la même quantité d'alcool que le vin. On plonge dans le liquide un alcoomètre très sensible, construit pour la température de 15° C., et l'on fait subir au nombre qu'indique l'al-

coomètre la correction de température donnée par une table annexée à l'appareil.

152. Production du froid. — Le froid produit par l'évaporation des liquides est l'objet de nombreuses ap-

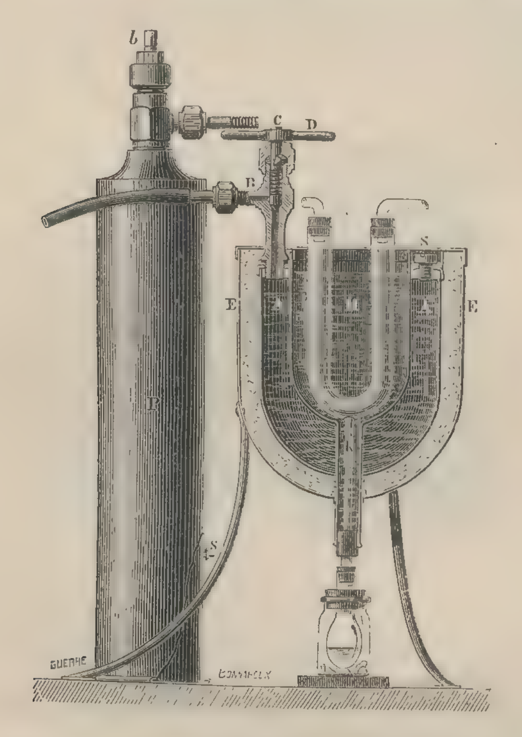


Fig. 17.

Frigorifère Vincent; P. Récipient à chlorure de méthyle liquéfié. — *b*. Robinet à vis. — B. Tube d'arrivée du liquide, réglée par la clef CD. — A. Réfrigérant. — E. Enveloppe isolante. — M. Cavité où l'on dispose le corps à refroidir.

plications : tel est l'emploi des *alcarazas* dans les pays chauds, pour rafraîchir l'eau intérieure par évaporation de celle qui suinte à travers les parois de la carafe. — Les divers modèles d'appareils à fabrication de la glace :

par l'action du vide dans l'appareil de M. Edmond Carré; par l'évaporation du gaz ammoniac liquéfié dans ceux de M. F. Carré; par l'évaporation de l'acide sulfureux liquéfié, etc., appliquent tous le principe fondamental des chaleurs de vaporisation.

Signalons parmi eux, en raison de la facilité de son emploi et de l'intensité de son pouvoir réfrigérant le *frigorifère Vincent*, représenté figure 17. Il donne directement une température de — 23° par évaporation spontanée d'un liquide improprement appelé *chlorure de méthyle*[1]. Si l'on fait le vide au-dessus du liquide, la température s'abaisse — 50°. On réalise aisément la liquéfaction de divers gaz, la soldification du mercure et sa cristallisation.

On doit enfin à M. Cailletet, d'une part, et à MM. Wroblewski et Olzewski de l'autre, des appareils qui réalisent des températures de plus de 100° au-dessous de zéro, et sur lesquels nous aurons à revenir plus loin.

153. — Applications chimiques du point d'ébullition des liquides. — La mesure du point d'ébullition des liquides a acquis dans ces derniers temps, une très grande importance en chimie organique, par suite des relations que M. Kopp a signalées, pour certains composés, entre leur point d'ébullition, les formules de leurs équivalents, leurs densités de vapeur, et les fonctions chimiques qu'ils remplissent. Par exemple, en ce qui touche les alcools ou leurs dérivés, on a fait les observations suivantes :

[1] Voir J. Regnauld et Villejean, *Études expérimentales sur les propriétés anesthésiques des dérivés chlorés du formène (Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1884, t. XCVIII, p. 1315).

A. Si deux corps sont doués d'une fonction chimique semblable [1], et si leurs formules ne diffèrent que par $C^2 H^2$ ou par un multiple de $C^2 H^2$, leurs points d'ébullition présentent entre eux une différence de 20° environ. Exemples :

ACIDES.	FORMULES.	POINTS D'ÉBULLITION.
Formique. . . .	$C^2 H^2 O^4$.	100°
Acétique. . . .	$C^2 H^2 O^4 + C^2 H^2$. . . .	120°
Propionique. . .	$C^2 H^2 O^4 + 2 (C^2 H^2)$. . .	140°
Butyrique. . . .	$C^2 H^2 O^4 + 3 (C^2 H^2)$. . .	160°
Valérianique. . .	$C^2 H^2 O^4 + 4 (C^2 H^2)$. . .	175°.

B. Le point d'ébullition d'un *acide* est situé à 42° environ au-dessus du point d'ébullition de l'*alcool* correspondant. Exemples :

SUBSTANCES.	FORMULES.	POINTS D'ÉBULLITION.
Alcool ordinaire. . . .	$C^4 H^6 O^2$.	78°
Acide acétique.	$C^4 H^4 O^4$.	120
Alcool amylique. . . .	$C^{10} H^{12} O^2$. . . .	132
Acide valérianique. . .	$C^{10} H^{10} O^4$. . . .	175

C. Le point d'ébullition d'un *éther* est situé à 85° environ au-dessous du point d'ébullition de l'*acide* qui se représente par la même formule. Exemple :

SUBSTANCES.	FORMULES.	POINTS D'ÉBULLITION.
Éther acétique.	$C^8 H^8 O^4$. . . .	74°
Acide butyrique. . . .	$C^8 H^8 O^4$.	160

D. En général, pour des corps analogues, les différen-

[1] Buignet, *Manipulations de physique*, 1877, p. 208.

ces entre les points d'ébullition sont à peu près proportionnelles aux différences des équivalents. Exemples :

SUBSTANCES.	FORMULES.	DIFFÉRENCE DANS LE POIDS DE L'ÉQUIVALENT.	DIFFÉRENCE DANS LE POINT D'ÉBULLITION.
Alcool ordinaire. .	$C^4 H^6 O^2$	28	42
Éther ordinaire. .	$C^8 H^{10} O^2$		
Alcool allylique. .	$C^6 H^6 O^2$	28	41
Éther allyl-éthylique.	$C^{10} H^{10} O^2$		

154. Application des principes de la vaporisation aux sciences biologiques. — Les sciences physiques et chimiques ne sont pas les seules à fournir d'importantes applications des principes de la vaporisation. On en rencontre à chaque pas dans l'étude des sciences médicales : la *climatologie* y trouve l'explication de la douceur des *climats insulaires*, de la rigueur des climats continentaux ; la *thérapeutique*, celle des conditions, thermiques ou autres, que réalisent la pulvérisation des liquides, les inhalations, l'application des réfrigérants, les anesthésiques ; la *physiologie* et l'*hygiène*, celles de la transpiration cutanée, de l'incombustibilité momentanée des tissus vivants.

Nous insisterons sur quelques-unes de ces applications biologiques.

155. Anesthésie locale. — Le froid produit par l'évaporation rapide de l'éther ou d'autres liquides très volatils est utilisé en chirurgie pour obtenir l'insensibilité locale des tissus sur lesquels on a à pratiquer des opérations douloureuses. M. Richardson a imaginé dans ce but un appareil à l'aide duquel l'éther est projeté à

l'état d'extrême division sur les parties à anesthésier [1]. A défaut de l'appareil Richardson, on fait usage de *pulvérisateurs* tels que ceux de Siegle, de Luër, de Galante, etc.

Quelques praticiens emploient actuellement comme révulsif puissant le froid produit par l'évaporation spontanée d'un jet de chlorure de méthyle liquéfié [2]. Pour reconnaître le degré d'anesthésie produit, on fait usage de fines aiguilles dont la pointe s'applique sous un effort croissant jusqu'à mettre en jeu la sensibilité cutanée du patient. Le liquide est contenu dans un siphon de cuivre de construction analogue à celle du récipient P (fig. 17).

Le nom de chlorure de méthyle, qui lui est donné dans les arts chimiques, est inexact, car le liquide anesthésique ne contient pas trace de ce composé, comme il résulte des recherches de MM. J. Regnauld et Villejean [3]. Le véritable chlorure de méthylène préparé avec un grand degré de pureté par le savant professeur Regnauld présente des propriétés et une composition entièrement différentes [4].

156. Phénomènes thermiques produits par la transpiration cutanée. — « La transpiration cutanée [5] est une application de ce principe que l'eau ne peut se réduire en vapeur sans absorber et rendre latente une quantité de chaleur considérable. La quantité d'eau qui s'échappe du corps humain à l'état de vapeur est, en moyenne, de

[1] Sédillot et Legouest, *Médecine opératoire*, 4e édition, 1870. — Vundt, Monoyer et Imbert, *Traité de physique médicale*, 2e édition, p. 596.

[2] Chauvin, *De l'emploi des pulvérisations de chlorure de méthyle*. Thèse Lyon, 1885.

[3] J. Regnauld et Villejean, *loc. cit.*

[4] Villejean, *Recherches expérimentales sur les propriétés chimiques et physiologiques du chlorure de méthylène*, p. 40. Paris, 1886.

[5] *Dictionnair de médecine et de chirurgie* (article Chaleur).

930 grammes environ par jour. Or, la chaleur absorbée et rendue latente par le fait de cette évaporation représente, d'après les mesures très précises que l'on possède sur la chaleur latente de vaporisation de l'eau, toute la chaleur qui serait nécessaire pour élever un pareil poids d'eau de 0° à 537°.

« La transpiration cutanée peut donc être considérée comme un régulateur puissant de la température du corps humain ; et, dans le fait, l'observation montre qu'elle absorbe d'autant plus de chaleur que la température extérieure est plus élevée. Si l'air, tout en étant très chaud, était saturé d'humidité, la transpiration cutanée ne pouvant plus avoir lieu, la température du corps s'élèverait rapidement et entrainerait avec elle les accidents que nous avons précédemment signalés ; mais si ce même air est au contraire très sec, et si la transpiration cutanée peut se faire dans toute son activité, la chaleur absorbée par cette transpiration compensant dans une certaine mesure la chaleur reçue, l'homme ou les animaux peuvent se trouver plongés quelque temps dans une semblable atmosphère sans que leur température s'en trouve notablement modifiée. »

On cite de curieux exemples de personnes ayant séjourné plusieurs minutes dans de l'air porté à une température dépassant 100° ; mais cet air était sec, et la transpiration cutanée extrêmement abondante. L'évaporation rapide d'une telle quantité de liquide suffisait pour ramener la température superficielle à être peu différente de la température normale. On sait au contraire que les étuves de vapeur sont d'un séjour absolument intolérable dès que leur température atteint 50 ou 55°.

Le refroidissement dû à la transpiration cutanée est régularisé par la manière dont les *vêtements* absorbent l'humidité, et c'est là, comme le fait observer M. Coulier, une circonstance digne de fixer l'attention du médecin. « Si le corps couvert de sueur est mis sans défense en contact avec l'atmosphère, la sueur s'évaporera en soustrayant directement et brusquement une quantité considérable de calorique latent. Cette soustraction deviendra même excessivement rapide si l'atmosphère est agitée par un courant d'air. Le vêtement, au contraire, se sature d'eau hygrométrique sans qu'il y ait dépression de chaleur puisque l'eau ne passe pas définitivement à l'état gazeux. Il est bien vrai que dès qu'il est saturé, il cède une portion de son eau à l'atmosphère, jusqu'à ce que son équilibre hygrométrique soit rétabli ; mais il est facile de voir que le froid qui en résulte se produit à la surface externe du vêtement, et beaucoup plus lentement. Ce froid agit donc sans transition brusque, d'une manière lente et graduée, c'est-à-dire dans les meilleures conditions pour ne point devenir cause morbide. »

En résumé, et fort heureusement, dans beaucoup de circonstances, nos vêtements se mouillent et se refroidissent pour nous[1].

La manière dont agissent les *vêtements imperméables* tels que ceux de caoutchouc, mérite d'être signalée : ils s'opposent à l'évaporation de la sueur, maintiennent le corps dans une atmosphère saturée de vapeur, et empêchent la déperdition de chaleur en raison de leur mauvaise

[1] A. Lacassagne, *Précis d'hygiène privée et sociale*, 2e édition, 1879, p. 103.

conductibilité calorifique. Ces conditions, favorables parfois, lorsqu'elles ne sont que transitoires, deviendraient funestes par la durée, car elles mettent obstacle aux échanges gazeux et entravent les diverses fonctions de la peau.

157. Douche murale descendante. — Nous devons encore dire un mot de l'intervention du froid produit par l'évaporation dans la formation et l'action pathogénique de la *douche murale descendante*.

Toutes les fois qu'il existe une différence de température entre les parois et l'air d'une chambre close, il s'établit dans l'intérieur de la pièce, par un mécanisme facile à comprendre, une véritable circulation du fluide aérien ; si ce sont les parois qui possèdent la température la plus basse, comme cela a lieu en hiver, un courant d'air froid descend le long des murs et des fenêtres et constitue ce que M. Monoyer a désigné sous le nom de *douche murale descendante*.

Le savant professeur de Lyon a démontré expérimentalement l'existence de cette douche et lui a reconnu un rôle étiologique dans le développement de certaines *psychronoses* (maladie dues à l'action du froid[1]). Il pense, en outre, que la présence de l'humidité dans un mur doit, par le froid que produit l'évaporation, activer la formation de la douche murale et en abaisser la température : telle serait, d'après M. Monoyer, l'une des causes, sinon la principale, de l'insalubrité notoire des murs humides, qu'il s'agisse de logements situés dans des sous-sols ou

[1] Monoyer, Du rôle étiologique de la *douche murale descendante* dans le développement des *psychronoses (Société de médecine de Nancy*, 23 février et 8 mars 1876, in *Revue médicale de l'Est*, V, 219 et 249, avril 1876).

d'appartements dont les plâtres ne sont pas encore complètement secs.

158. Incombustibilité momentanée des tissus vivants. — Terminons enfin ces applications de la chaleur de vaporisation par l'examen de quelques phénomènes, considérés parfois comme merveilleux, et restés longtemps inexpliqués. On sait que la main peut être impunément plongée dans du plomb, du cuivre, de la fonte en fusion. On peut soulever un fer rouge, le passer sur la langue, pourvu qu'il soit bien incandescent, enfin malaxer avec les mains une masse de verre en fusion plongée dans l'eau. Ces faits, bien connus des fondeurs, étaient généralement contestés, lorsque M. Boutigny est venu les vérifier sur lui-même. On voit dans une lettre écrite en 1808 à M. Tilloch[1] le détail d'expériences de cette nature, et, à la suite, l'explication tirée de la comparaison avec ce qui se passe pour un globule d'eau sur un corps chaud.

Cette explication est développée ainsi par M. Boutigny : la surface de la peau est toujours humide, surtout sous l'influence de l'appréhension qu'on éprouve au moment de tenter l'expérience, et il n'y a pas contact avec le corps chaud. Il vaut mieux, du reste, mouiller la main avec de l'eau ou de l'éther. Si le métal en fusion est incandescent, on peut ressentir, par l'effet du rayonnement, une vive impression dans les parties non immergées voisines de la surface du liquide. Il est évident qu'on ne doit prolonger l'expérience que pendant un temps très court. Il ne faudrait pas cependant aller trop vite, comme le remarque M. Boutigny, car alors le choc de la main contre le métal

[1] Bibliothèque britannique *(Sciences et Arts)*, t. XLI, p. 392.

en fusion pourrait vaincre la répulsion et produire le contact[1].

On sait que l'éther prend la forme sphéroïdale sur l'eau à 100°. M. Légal en a conclu qu'en mouillant sa main avec de l'éther, il pourrait la plonger impunément dans l'eau bouillante, ce que l'expérience a confirmé. — Il suffit de se reporter à ce que nous avons dit plus haut sur la *caléfaction* pour interpréter tous ces phénomènes.

[1] A. Daguin, *Traité de physique*, t. II, p. 345.

V

LIQUÉFACTION

159. — *La liquéfaction est le passage d'un corps de l'état gazeux à l'état liquide.* Jusque vers 1870, époque à laquelle Andrews fit la remarquable découverte du *point critique* [1], les physiciens pouvaient encore établir une distinction entre les *gaz* proprement dits et les *vapeurs*. On réservait alors le nom de *liquéfaction* au passage d'un corps de l'état de *gaz* à celui de liquide, et l'on appelait *condensation* la transformation d'une *vapeur* en liquide. Aujourd'hui, aucune différence fondamentale ne peut distinguer les gaz des vapeurs, ni la liquéfaction de la condensation.

A la suite des recherches classiques de Faraday, le nombre de gaz rebelles à la liquéfaction se trouva réduit à six. Ces derniers, dits *permanents* ou *incoercibles*, devaient aussi céder à des moyens plus énergiques : les plus réfractaires de tous, l'hydrogène et l'azote, ont été

[1] Andrews, *Phil. Trans.*; 1869; et *Ann. de chimie et de physique* (4), XXI, 208; 1870 (lecture Bakerienne pour 1869).

amenés à un tel degré de condensation qu'ils ont pris successivement l'état liquide, puis l'état solide.

L'étude de la liquéfaction des gaz nous semble comprendre, au point de vue chronologique, trois grandes périodes : la première, antérieure aux travaux de Faraday, pendant laquelle nombre de corps gazéiformes n'avaient pu subir de changement d'état ; la seconde, définie par les travaux de Faraday et de Thilorier, jusqu'à la belle découverte d'Andrews ; enfin la période actuelle, illustrée par les découvertes de MM. Cailletet, Raoul Pictet, Wroblewski et Olzewski. Il nous semble logique de suivre le même ordre dans l'étude de ces phénomènes dont il est facile de dégager et d'aprécier toute l'importance philosophique.

Nous prendrons comme point de départ les connaissances anciennes sur la condensation des vapeurs, et nous verrons plus loin quelles restrictions, assez faibles, d'ailleurs, on doit faire subir à leurs lois pour que celles-ci deviennent générales, et par suite applicables à la liquéfaction.

160. Lois de liquéfaction des vapeurs saturées. — *1° La température à laquelle une vapeur saturée commence à se liquéfier est invariable pour une même pression.*

2° Pendant toute la durée de la liquéfaction, la vapeur et son liquide demeurent fixés à une température invariable appelée point de liquéfaction. — Le point de liquéfaction s'élève et s'abaisse avec la pression.

3° Pendant la liquéfaction, la vapeur dégage une quantité de chaleur, appelée chaleur de liquéfaction, égale à celle de vaporisation.

On voit que ces lois, réciproques de celles de vaporisation, établissent entre ces deux ordres de phénomènes le lien de *réversibilité*. Elles ne sont qu'une application du principe général de l'*équivalence :* la chaleur qu'il aurait fallu donner à l'unité de poids de liquide pour accomplir le travail de vaporisation *sans changement de température*, redevient libre dans le passage inverse de l'état gazeux à l'état liquide. La loi des chaleurs de liquéfaction n'est donc que l'affirmation de l'indestructibilité de la chaleur, laquelle n'est elle-même qu'un cas particulier du principe de la *conservation de l'énergie.*

Nous rappellerons sommairement les procédés usités pour mesurer les chaleurs de liquéfaction.

161. Mesure des chaleurs de liquéfaction. — Nous distinguerons deux méthodes, l'une ancienne, due à Despretz ; l'autre moderne, à laquelle on donne la préférence.

1° *Méthode de Despretz.* — Cette détermination se fait par la méthode des mélanges : on observe la quantité de chaleur qu'un poids donné de vapeur passant à l'état liquide abandonne à un calorimètre rempli d'eau.

On distille dans une petite chaudière, ou dans une cornue C (fig. 18), un poids connu de liquide ; la vapeur traverse un serpentin S, renfermé dans une caisse mince en laiton, qui contient de l'eau froide. La vapeur échauffe l'eau en se condensant, et se rend ensuite dans un petit réservoir R, qui termine le serpentin, où elle prend la température du calorimètre. Un tube, *m n*, qui communique avec l'intérieur, sert au dégagement de l'air. L'agitateur *p* maintient l'uniformité de température dans toute la

masse d'eau. Enfin, deux thermomètres, t et t', indiquent, l'un la température de la vapeur, l'autre celle de l'eau du calorimètre.

L'élévation de température de l'eau du calorimètre donne la quantité de chaleur abandonnée par la vapeur condensée se refroidissant de t^o à t'^o, et la différence exprime la chaleur de liquéfaction, égale à celle de vaporisation.

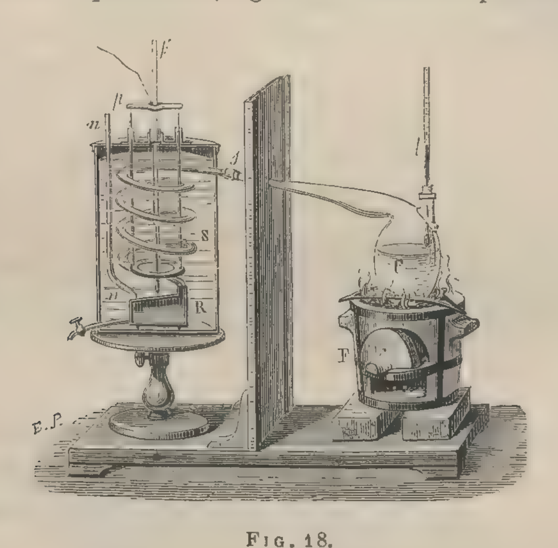


FIG. 18.

Appareil de Despretz pour les chaleurs de liquéfaction.

Cette manière d'opérer présente plusieurs causes d'erreur. D'abord le calorimètre éprouve une perte sensible par l'effet du rayonnement. On l'atténue en prenant l'eau du calorimètre à une température un peu au-dessous de celle du milieu ambiant, et dès qu'elle acquiert une température supérieure du même nombre de degrés, on arrête l'opération. En outre, il y a de la chaleur communiquée au serpentin par le col de la cornue; la vapeur

peut aussi entraîner des gouttelettes d'eau ; elle peut encore n'être pas tout à fait à la température t. Pour éviter ces inconvénients, on incline légèrement le col de la cornue, et l'on ne fait arriver la vapeur dans le serpentin que lorsque le liquide est en pleine ébullition.

Par cette méthode, Despretz a trouvé qu'il faut 540 calories à 1 kilogramme d'eau à 100° pour se transformer en vapeur à la même température.

Les expériences classiques de Regnault, pour la détermination exacte de la chaleur de liquéfaction de la vapeur d'eau, ont exigé la construction d'un admirable appareil[1] qui ne laisse prise à aucune critique théorique; mais il est dispendieux, et ne peut s'appliquer aux vapeurs capables d'attaquer les métaux. M. Berthelot[2] a montré tout récemment que l'on pouvait se mettre à l'abri des causes d'erreur qui avaient influé sur le résultat des anciennes expériences, sans avoir recours à des appareils aussi coûteux. Ceux dont il fait usage sont entièrement construits en verre, occupent peu de place et peuvent servir à déterminer très rapidement la chaleur de liquéfaction des liquides organiques rares.

162. 2° *Méthode ordinaire.* — La vapeur *surchauffée* à la température $\mathfrak{T}$ abandonne au calorimètre, 1° sa chaleur spécifique C′ à l'état gazeux entre les limites $\mathfrak{T}$ et le point de liquéfaction τ, c'est-à-dire $C'(\mathfrak{T} - \tau)$, 2° sa chaleur de liquéfaction λ, la température restant toujours celle du point de liquéfaction τ, 3° sa chaleur spé-

[1] Regnault, *Relation des expériences*, etc., t. Ier, p. 635, ou *Mémoires de l'Académie*, t. XXI. — Jamin et Bouty, *Cours de physique de l'École polytechnique*, t. II, 4e édit., p. 159.

[2] Berthelot, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXXXV, p. 647, et *Journal de physique*, t. VI, p. 337 ; 1877.

cifique de liquide entre τ et la température du mélange. Or cette dernière est égale à $\frac{t+\theta}{2}$, t désignant la température initiale et θ la température finale du calorimètre, avec cette restriction pratique que ces deux nombres doivent différer le moins possible l'un de l'autre, et se trouver, l'un au-dessus, l'autre au-dessous de la température du laboratoire.

Si donc on désigne par p le poids de vapeur qui se liquéfie, la quantité de chaleur totale Q gagnée par le calorimètre sera la somme des trois grandeurs précédentes, ce qui donne :

$$[27] \quad Q = p\,C'(\mathfrak{T} - \tau) + p\lambda + p\,C\left(\tau - \frac{t+\theta}{2}\right)$$

On fait une seconde mesure avec une nouvelle température initiale $\mathfrak{T}_1$ de surchauffe, différente de $\mathfrak{T}$, mais sous la même pression, ce qui donne une seconde quantité Q′ :

$$[28] \quad Q' = p\,C'(\mathfrak{T}_1 - \tau) + p\lambda + p\,C\left(\tau - \frac{t+\theta_1}{2}\right)$$

Des expériences préalables ont donné C ; les équations précédentes feront connaître λ et C′. L'expérience vérifie ce que l'on admet implicitement en écrivant ces équations, que la chaleur spécifique C′ est sensiblement constante dans les limites de l'expérience.

163. Procédés de liquéfaction des gaz. — On peut diviser ainsi qu'il suit les procédés pratiques usités

pour liquéfier les gaz : 1° refroidissement seul, 2° pression seule, 3° refroidissement et pression combinés.

1° *Refroidissement.* — Le refroidissement seul suffit pour produire la liquéfaction de certains gaz tels que l'acide sulfureux, le cyanogène et même le gaz ammoniac : le gaz est dirigé dans un tube en U, à branche effilée, entouré d'un mélange réfrigérant. Un tube, soudé sur la courbure, se rend dans un matras situé au-dessous et également refroidi. Le col du matras, primitivement étranglé en un point, est ensuite fermé à la flamme du chalumeau.

Le *frigorfèrie Vincent*, décrit plus haut (§ 152, p. 148), est très favorablement disposé pour ce genre d'opération.

164. — 2° *Pression.* — La liquéfaction par pression seule se réalise, soit par le *procédé de Faraday*, soit par celui des *pompes de compression.*

Le procédé de Faraday consiste à enfermer dans des vases résistants les substances chimiques qui doivent par leur réaction produire un dégagement abondant du gaz à liquéfier. Forcé de s'accumuler dans un espace restreint, le gaz y acquiert une pression de plus en plus grande, et l'un des trois cas suivants se produit : le vase éclate, ou bien la réaction s'arrête, ou enfin le gaz se liquéfie. Citons comme exemples la liquéfaction du gaz ammoniac par Faraday, et celle de l'acide carbonique par Thilorier.

Un tube de verre épais est fermé à l'une de ses extrémités : on le recourbe à angle droit, et l'on remplit à moitié la branche fermée d'un liquide riche en ammoniaque. Faraday employait le liquide produit par l'action du gaz ammoniac sur le chlorure d'argent. On ferme le tube à la lampe, puis, refroidissant légèrement la branche inoccupée,

on chauffe au bain-marie l'autre branche du tube. Le gaz se dégage et se liquéfie dans la branche refroidie.

On peut de même liquéfier l'acide sulfureux en introduisant dans le *tube de Faraday* le liquide obtenu par l'action de ce gaz sur le camphre.

165. — La liquéfaction de l'acide carbonique dans l'*appareil de Thilorier* se fait par le même procédé. L'appareil de Thilorier, modifié par M. Donny (fig. 19)

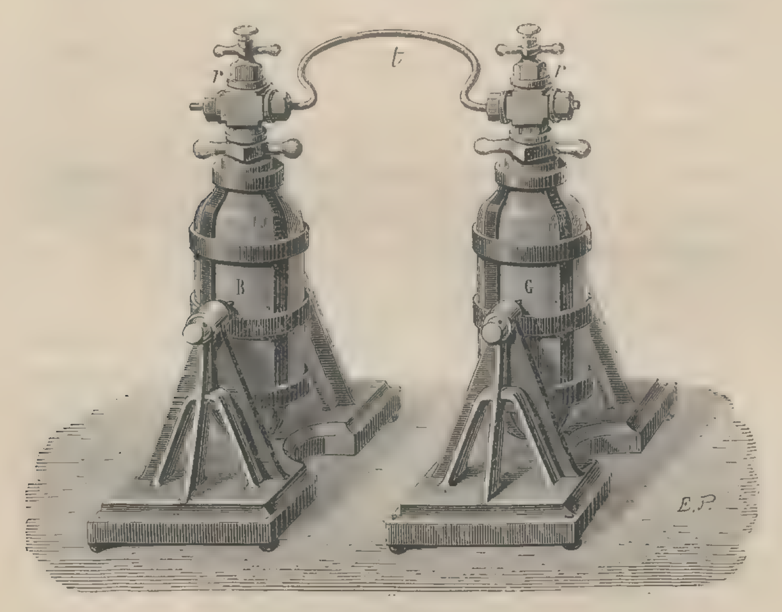


Fig. 19.

Appareil de Thilorier.

se compose de deux réservoirs en plomb G et B, un générateur et un récipient, recouverts d'une enveloppe de cuivre renforcée par des armatures en fer forgé. Le générateur C peut osciller et tourner autour de l'axe horizontal

qui forme son support. On y introduit de l'eau, du bicarbonate de soude et de l'acide sulfurique contenu dans un tube en cuivre. On opère le mélange du sel et de l'acide en faisant basculer le générateur, et on le met en communication par le tube t avec le récipient B. L'acide carbonique distille et se liquéfie dans le récipient par sa propre pression. Si l'on ouvre le robinet du récipient, un jet d'acide carbonique liquide est projeté avec une grande violence et il se développe un froid tel qu'une partie se solidifie sous forme de flocons blancs ressemblant à de la neige. Pour recueillir cette neige d'acide carbonique, Thilorier recevait le liquide dans une boîte hémisphérique en laiton très mince, dont la figure 19 représente la coupe : le jet liquide, brisé à l'entrée par la languette l, fournit des flocons qui tourbillonnent dans l'intérieur de la boîte où ils s'agglomèrent. Le récipient de Thilorier est avantageusement remplacé aujourd'hui par un simple sac de toile ou par une boîte en ébonite recevant le jet par un tube oblique qui pénètre jusqu'au fond de la boîte, près de son arête inférieure. Un second tube, partant du centre, laisse échapper l'air et le gaz en excès. Ce dispositif a été réalisé par M. Ducretet.

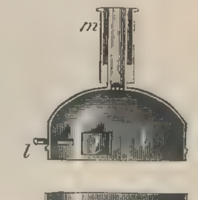




Fig. 20.
Récipient de Thilorier.

166. — *Les pompes de compression* permettent de liquéfier certains gaz, tels que l'acide carbonique, le protoxyde d'azote, en les accumulant en grande masse dans un récipient résistant. Citons comme exemple la liquéfaction du protoxyde d'azote.

M. Natterer en prépara le premier de grandes quantités. On se sert encore d'un appareil construit par Bianchi (fig. 21). Une pompe P refoule le gaz desséché dans un réservoir R en fer forgé ou en bronze, qu'on entoure de glace fondante et qui peut résister à une pression de 700 atmosphères. Quand le gaz est liquéfié, on dévisse le réservoir, et lorsqu'on veut en retirer du protoxyde d'azote liquide, il suffit de le renverser, et de desserrer la vis d'acier V : le liquide s'échappe par un petit tube latéral.

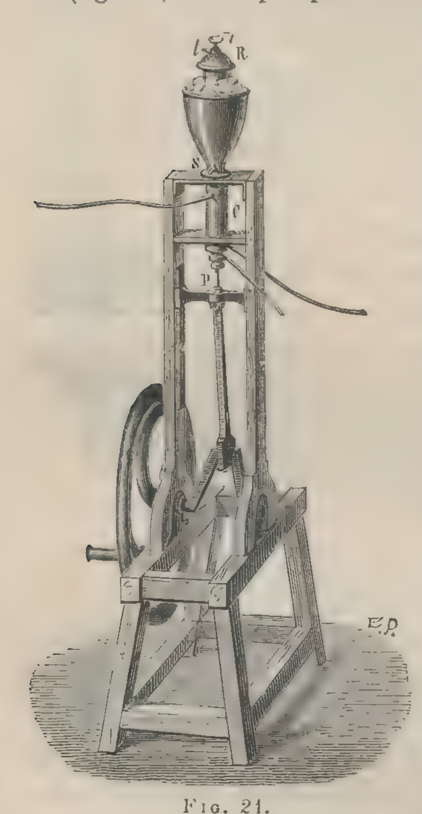


Fig. 21.

Appareil Bianchi.

167. — 3° *Refroidissement et pression combinés.* — Le procédé le plus fréquent pour liquéfier les gaz consiste à réunir les deux moyens d'action, refroidissement et pression. C'est ainsi que l'appareil Bianchi (fig. 21) présente autour du réservoir à compression une enveloppe destinée à contenir de la glace ou un mélange réfrigérant. La neige d'acide carbonique peut être employée : mise en contact avec un thermomètre à alcool, elle abaisse

la température par évaporation spontanée jusque vers — 79°. Mais comme elle conduit mal la chaleur il est bon de l'imprégner d'éther. Aujourd'hui le corps désigné sous le nom de chlorure de méthyle[1], qui est l'objet d'une fabrication industrielle et se transporte à volonté, remplace les mélanges précédents. Ce liquide entre en ébullition à — 23°, et produit un froid intense lorsqu'on emploie les procédés que nous décrirons plus loin.

168. Expériences de Faraday. — L'appareil dont se servait Faraday pour liquéfier les gaz comprenait deux pompes de compression d'inégales dimensions[2] : la plus grande puisait le gaz dans le réservoir et le comprimait à 10 atmosphères ; la seconde recevait le gaz de la première et le faisait pénétrer sous une pression de 50 atmosphères dans un tube en U dont l'autre branche fermée contenait, en guise de manomètre, un tube capillaire. Ce dernier, ouvert en bas, renfermait un peu d'air dont la réduction de volume permettait de calculer la pression. Le tube à liquéfaction était entouré de neige d'acide carbonique, et le tout placé sous une cloche dont la douille livrait passage au tube adducteur du gaz.

Faraday[3] put ainsi liquéfier tous les gaz connus, sauf l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote et l'hydrogène protocarboné ou gaz des marais, qui ont été considérés comme permanents jusqu'à ces dernières années.

[1] Voir plus haut, p. 149.
[2] Voir Jamin et Bouty, *Cours de physique de l'École polytechnique*, t. II, 4e édition, p. 285.
[3] Faraday, *Philosophical Transactions*, 1845, ou traduction française dans les *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XV, p. 257 ; 1845.

Peu après les travaux de Faraday, Regnault montrait que la formule des tensions maxima de vapeurs

$$[29] \qquad \log F = a + b\,\alpha^t + c\,\beta^t$$

s'appliquait également au gaz acide carbonique, à l'ammoniaque, à l'acide sulfhydrique. Toute distinction précise entre les vapeurs et les gaz commençait donc à s'effacer.

169. Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux. — Une remarquable expérience de Cagniard-Latour, remontant à l'année 1822, montre que dans certaines conditions toute distinction entre un liquide et sa vapeur devient impossible [1]. L'appareil employé était un tube de verre dont la forme rappelle celle d'un baromètre à siphon. Le sommet du réservoir a été arrondi et fermé à la lampe ; de l'eau ou tout autre liquide en remplit le tiers, au-dessus d'une couche de mercure qui s'élève presque jusqu'à l'extrémité de la grande branche ; on a laissé de l'air dans celle-ci, qu'on a ensuite fermée à la lampe. Lorsqu'on porte l'appareil dans un bain-marie, le liquide vaporisé subit une compression énergique que l'on mesure par la réduction de volume de l'air dans la grande branche. Or, il y avait pour chaque liquide une certaine température à laquelle la vaporisation était complète dans un espace égal à peine à deux ou trois fois le volume occupé par le liquide. La densité de la vapeur devait être hors de proportion avec les densités ordinai-

[1] CAGNIARD-LATOUR, *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. XXI, p. 127 et 178, et t. XXII, p. 410.

res, et toute distinction entre les couches fluides avait disparu. La *continuité* des deux états liquide et gazeux était donc établie.

M. Drion [1] fit des observations analogues sur l'éther chlorhydrique et l'acide sulfureux liquide. Mais ce sont surtout les travaux d'Andrews sur l'acide carbonique qui ont révélé des propriétés inattendues.

170. Etat critique. — Les expériences d'Andrews sur le gaz acide carbonique ont démontré que la liquéfaction de ce gaz peut se produire au-dessous, mais non au-dessus de 31°. Ce gaz, chauffé à 100° par exemple, et soumis à des pressions aussi énergiques que possible, se comporte comme l'un des anciens gaz permanents. Au-dessous de 31°, il prend les caractères d'une vapeur saturée et se liquéfie sous une pression suffisante.

Andrews a défini le point critique, la température au-dessus de laquelle un gaz ne peut plus être liquéfié, quelque grande que soit la pression.

171. — La nécessité de l'existence d'un *point critique* s'établit clairement en suivant le mode de raisonnement adopté par M. le professeur Engel [2] :

Les gaz parfaits ont sensiblement le même coefficient de dilatation, et ce coefficient de dilatation est, dans des limites étendues, indépendant de la pression que supporte le gaz et de la température à laquelle on le porte. Ainsi la dilatation d'un gaz est la même pour une augmentation égale de température à 0° et à 100° par exemple.

[1] Drion, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LVI, p. 5; 1859.
[2] Engel, *La température critique et la pression critique* (*Revue scientifique*, 3 juin 1882).

Il n'en est pas de même des liquides. Leur coefficient de dilatation croît avec la température, et si on porte un liquide en vase clos à des températures supérieures à son point d'ébullition, on voit son coefficient de dilatation égaler et dépasser celui des gaz.

De ces propriétés, on peut déduire l'impossibilité de l'existence d'un corps à l'état liquide à partir d'une certaine température.

Considérons un certain volume d'anhydride sulfureux liquide et un égal volume d'un gaz parfait, obéissant par suite dans des limites très étendues à la loi de Mariotte, et portons ces deux corps à des températures successivement croissantes, 0° étant la température initiale.

Le gaz restant sous pression constante, et quelle que soit la pression initiale sous laquelle il se trouve, subira des accroissements égaux de volume pour des augmentations égales de température ; sa dilatation sera donc représentée par une ligne droite.

Le liquide, au contraire, se dilatera d'abord beaucoup moins que le gaz, puis autant que lui ; enfin son coefficient de dilatation dépassera celui du corps à l'état gazeux. Ses augmentations successives de volume seront représentées par une courbe qui coupe la ligne droite, vers 140°.

La discussion de ces courbes fait voir qu'au-dessus du point qui correspond environ à la température de 140°, l'anhydride sulfureux ne peut plus subsister à l'état liquide.

Des faits entièrement analogues présentés par d'autres gaz permettent de généraliser ce raisonnement. En résumé, il y a à considérer pour tout corps émettant des

vapeurs, ayant une tension appréciable à la température ordinaire, une *température critique* à laquelle le corps passe à l'état gazeux, quelle que soit la pression, et une *pression critique* à laquelle un corps solide passe à l'état gazeux, sans fondre, quelle que soit la température.

172. Théorie du point critique, d'après Jamin. — Reprenons l'expérience de Cagniard-Latour (§ 169) : Le tube de verre, rempli aux deux tiers d'eau distillée, était fermé à la lampe, puis chauffé progressivement jusqu'à 300 ou 400°. Dans ces conditions, la quantité de vapeur superposée au liquide augmentait très rapidement; sa densité croissait dans le même rapport que son poids, sans limite connue. D'autre part, la portion demeurée liquide éprouvait une dilatation croissante qui finit par dépasser celle des gaz (Thilorier) ; il est clair qu'avec ces variations inverses, on finit par atteindre une température limite où liquide et vapeur ont le même poids sous le même volume.

A ce moment, dit Jamin, ils ne sont plus séparés : la vapeur ne se réfugie pas dans le haut, le liquide ne tombe pas dans le bas; on voit tout d'abord le ménisque disparaître, la surface de séparation cesser d'être distincte (Drion), puis la masse entière se mêler avec des stries ondoyantes et mouvantes qui accusent un mélange de densités différentes, et enfin, le tout prendre un état homogène que l'on suppose gazeux. On a atteint le point critique, qu'on peut définir *la température où un liquide et sa vapeur saturée ont la même densité*[1]. Mais la loi

[1] J. Jamin, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1886, t. XCVI, p. 1448.

générale de vaporisation n'en est pas pour cela brusquement interrompue ; le liquide continue d'être à son point d'ébullition et à sa tension maxima ; s'il n'est plus visible, c'est qu'il s'est mêlé au gaz dans lequel il nage, à cause de l'égalisation des densités, et, quand la température continue d'augmenter, la tension continue de croître en restant maxima jusqu'à l'entière volatilisation du liquide ; après quoi, mais après quoi seulement, l'espace cesse d'être saturé, la pression d'être limitée ; il n'y a plus qu'une vapeur sèche, qu'un gaz éloigné de son point de liquéfaction.

173. — Un liquide est donc parvenu à son *point critique* à l'instant où, nageant dans sa vapeur, il devient invisible. En général, une vapeur saturée se distingue du liquide générateur par deux conditions : sa densité moindre et sa chaleur latente. Ici, les densités sont égales, et la chaleur latente est nulle, puisque le volume ne change point et qu'il n'y a aucun travail d'expansion. De là vient que dans les expériences de Cagniard-Latour, on voit si brusquement le liquide renaître ou disparaître par les moindres abaissements ou élévations de température. En résumé, *au point critique, rien ne différencie le liquide de sa vapeur, ni la tension, ni la densité, ni la chaleur de constitution, ni l'aspect, ni aucune autre propriété physique.*

174. Action d'une pression croissante sur un gaz confiné. — D'après Jamin, lorsqu'on comprime graduellement un gaz confiné dans un espace clos, la succession des phénomènes est la suivante[1] :

[1] *Comptes rendus de l'Acad. des sciences.* 1883, t. XCVI, p. 1449.

1° Sa pression augmente jusqu'à une limite fixe, la *tension maxima;* si on essaie de la dépasser, le gaz se condense; c'est le *point de liquéfaction,* c'est le *point d'ébullition* sous cette pression;

2° La pression de liquéfaction augmente rapidement avec la température, sans limites connues, mais sans cesser d'exister et sans changer de caractère à *un point critique quelconque;*

3° Aux températures basses, la densité de la vapeur saturée est moindre que celle du liquide générateur ; à partir d'une limite déterminée, elle lui devient et lui reste égale : c'est le *point critique;*

4° A partir du point critique et au delà, le liquide est mêlé et confondu avec sa *vapeur saturée ;*

5° A partir du point critique et au delà, il n'y a *plus de chaleur latente;*

6° A partir du point critique et au delà, l'état liquide est confondu avec l'état gazeux.

175. Expériences de M. Cailletet confirmant la théorie de Jamin sur le point critique. — La théorie de Jamin, qui attribue l'existence du point critique à l'égalisation de densité d'un liquide et de sa vapeur, est confirmée par une expérience remarquable que M. Cailletet réalisa en 1880[1]: Un mélange de 1 partie d'air et de 5 parties d'acide carbonique est comprimé sous une pression moyenne: l'acide carbonique se liquéfie; puis, sans changer de température, mais en élevant la pression jusqu'à 150 ou 200 atmosphères, on vit le liquide formé disparaître en totalité: il semblerait que l'augmen-

[1] *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 2 février 1880.

tation de pression fait naître un point critique, comme l'élévation des températures, ce qui n'est guère admissible.

La théorie qui précède explique aisément ce curieux phénomène: par une pression moyenne, l'acide carbonique atteint son point de condensation et se liquéfie partiellement tout d'abord. Si l'on continue de réduire le volume, la pression de l'acide carbonique n'augmente plus, puisqu'elle avait déjà atteint son maximum, mais celle de l'air continue de croître indéfiniment, et, avec elle, la densité totale de l'atmosphère gazeuse. Cette densité devient bientôt égale à celle du liquide déjà formé, qui alors ne reste plus au fond du vase, mais se répand dans l'espace entier, ayant perdu tout son poids suivant le principe d'Archimède.

Si les faits sont bien interprétés, la disparition de l'acide liquéfié devra être retardée si l'on remplace l'air du mélange par de l'hydrogène, gaz de densité moindre. C'est ce qu'a vérifié M. Cailletet pour chaque degré de température compris entre 15 et 25°[1]. Citons seulement les nombres extrêmes : à 15°, la disparition de l'acide carbonique liquéfié dans un mélange avec l'air, s'effectuait sous une pression de 135 atmosphères, tandis qu'avec l'hydrogène, il fallait atteindre 245 atmosphères. A une température de 25°, les pressions correspondantes étaient 79 et 153 atmosphères.

176. Expériences de cours sur le point critique. — Le gaz qui se prête le mieux à des expériences de cette nature est le gaz acide carbonique. On fait usage

[1] *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1883, t. XCVI, p. 1451.

d'une série de tubes de verre contenant des quantités diverses de ce gaz :

Le tube n° 1, complètement plein de liquide pour une température de + 27°, manifeste sous l'action d'un mélange réfrigérant une *réduction extraordinaire* de volume. Dans une deuxième expérience, on élève lentement la température jusqu'à + 32°, sans avoir à craindre de rupture : la grande *compressibilité* du liquide est ainsi démontrée.

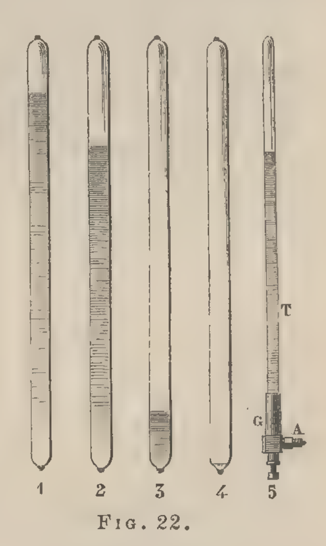


FIG. 22.
Tubes à acide carbonique.

A la température ordinaire, le tube n° 2 est rempli aux 3/4 de sa hauteur environ. On verse de l'éther sur le tube : le liquide *entre en ébullition*. En plongeant le tube dans de l'eau à + 30°, on voit le liquide se dilater considérablement, le ménisque du liquide devenir indécis, réduire sa courbure et s'aplanir : le liquide n'est plus mobile, *puis il disparaît complètement*. Le tube est alors rempli par un fluide homogène qui manifeste, dès qu'on abaisse la température, des apparences de stries mobiles ondoyant au travers de la masse entière ; un épais brouillard apparaît dans la partie supérieure ; le liquide se forme et se superpose *au-dessus* de la partie gazeuse ; enfin, le tout redevient liquide avec ébullition dans toute la hauteur. Ce tube permet donc d'étudier *le point critique*, dont les différentes phases peuvent être projetées sur un écran.

Le tube n° 3 contient à la température ordinaire 1/4 à 1/8 de volume de liquide. On fait *disparaître* ce dernier en plongeant le tube dans l'eau tiède.

Enfin, le tube n° 4 ne renferme à la température ordinaire que de la vapeur d'acide carbonique liquide. Lorsqu'on verse de l'éther sur le tube, la *liquéfaction* se produit ; une couche de liquide assez considérable se forme ; elle disparaît dès que le tube reprend la température primitive.

177. Interprétation mathématique du point et de la pression critiques. — La formule déjà étudiée (p. 116).

$$\frac{L}{T} = \frac{1}{E}(u' - u)\frac{dp}{dt} \qquad [14]$$

fait dépendre L de deux variables, dont l'une, $\frac{dp}{dt}$, grandit rapidement dans l'intervalle des expériences, et dont l'autre, $u' - u$, diminue à mesure que la température s'élève. L ne peut s'annuler que si u' devient égal à u, c'est-à-dire que si la vaporisation n'est plus accompagnée de variation de volume. Or, c'est là le fait observé dans l'expérience de Cagniard-Latour (§ 169, p. 170). Cette *température critique* étant déterminée, la *pression critique* pourrait s'obtenir par les formules qui se rapportent à la force élastique p. Mais les deux facteurs de L ne sont connus jusqu'ici que dans un intervalle trop restreint pour se prêter utilement à ces déterminations.

178. Méthodes de liquéfaction des gaz. — La belle découverte d'Andrews, de l'existence pour chaque

gaz d'une *température critique* au-dessus de laquelle il cesse d'être liquéfiable, donne la raison des insuccès qu'ont éprouvés tous ceux qui ont tenté de liquéfier les gaz par l'emploi de la pression seule. La voie à suivre était dès lors indiquée : refroidir tout d'abord le gaz au-dessous de son point critique ; le soumettre ensuite à une pression énergique. Si Faraday n'avait pu liquéfier l'oxygène, il le devait à ce que la température du récipient était supérieure à — 112°, point critique de ce gaz. On voit que la méthode du *refroidissement combiné avec la pression* n'est efficace que si le refroidissement est suffisamment intense.

M. Cailletet a employé, concurremment avec les procédés usuels, une deuxième méthode entièrement nouvelle et d'une grande efficacité. Le gaz, comprimé à une pression relativement faible, est soumis à une brusque *détente*. Le travail d'expansion absorbe une telle quantité de chaleur, que la liquéfaction, parfois même la solidification en résulte.

De telles recherches exigeaient la construction d'appareils spéciaux, capables de produire d'énormes pressions et de résister à leurs variations rapides. Nous en donnerons une courte description.

179. Manomètres Cailletet pour les hautes pressions. — Il était tout d'abord nécessaire de construire un manomètre à air libre destiné à graduer tous les autres. L'appareil, décrit dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*[1], était installé sur la pente d'un co-

[1] L. Cailletet, *Sur la construction des manomètres à air libre destinés à mesurer les hautes pressions* (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 8 janvier 1877).

teau à Châtillon-sur-Seine. Parmi les manomètres adoptés par le savant physicien, signalons ceux qui mettent à profit l'élasticité du verre. Des recherches préalables lui avaient montré : 1° que la quantité dont varie le volume d'un réservoir cylindrique en verre, comprimé sur ses parois extérieures, est proportionnelle à la pression exercée, et cela dans des limites très étendues; 2° que le verre ne subit pas de déformation permanente.

En se basant sur ces propriétés, M. Cailletet a construit un manomètre d'une grande simplicité, qui indique avec précision les pressions élevées et dont la sensibilité peut être aussi grande qu'on le désire. Cet appareil consiste en une sorte de thermomètre en verre, dont le réservoir cylindrique, terminé par des calottes sphériques, est rempli de mercure. Le tube capillaire, exactement calibré, qui est soudé au réservoir, porte un renflement, destiné à le fixer au moyen de gutta-percha dans un ajutage en cuivre, qui ferme exactement l'orifice d'un réservoir d'acier assez épais pour résister aux plus hautes pressions qu'on doit mesurer.

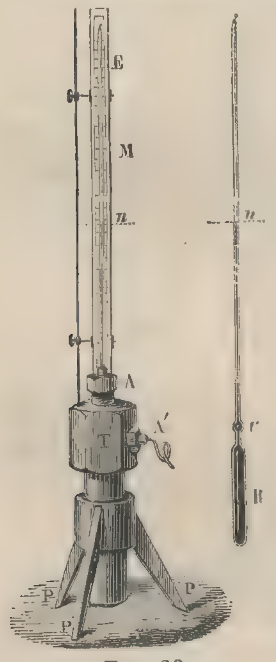


Fig. 23.
Manomètre fondé sur l'élasticité du verre.

Lorsque l'on comprime de l'eau dans ce réservoir métallique, la pression s'exerce sur les parois du cylindre de verre : le mercure, déplacé par la diminution du vo-

lume de l'enveloppe, s'élève dans le tube capillaire, à des hauteurs correspondant à des pressions qui sont préalablement déterminées pour chaque manomètre.

Il est indispensable, pour obtenir des indications exactes, de maintenir fixe la température de l'appareil, ce qui est facile au moyen de glace ou d'eau à température constante. Dans les déterminations rapides, ces précautions sont même inutiles.

180. Appareil Cailletet pour la liquéfaction des gaz. — L'appareil Cailletet, construit par Ducretet, est

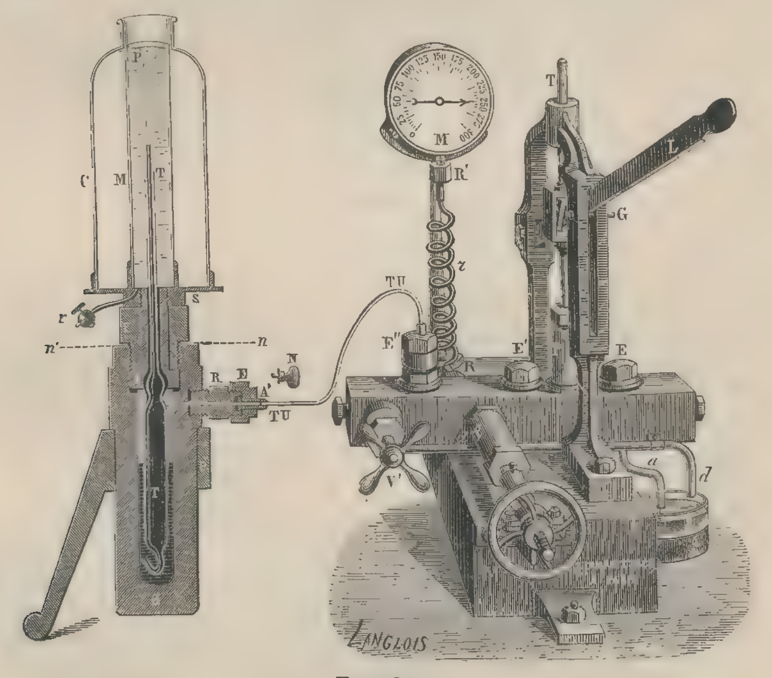


Fig. 24.

Appareil Cailletet.

représenté figure 24. La multiplicité de ses emplois en a fait un appareil classique.

Il comprend deux parties, un piézomètre et une presse hydraulique. Le piézomètre B est un cylindre creux, en acier, semblable à une éprouvette renversée dont les parois sont assez épaisses pour résister à la pression de plusieurs centaines d'atmosphères. La partie supérieure de l'appareil porte un pas de vis qui permet d'y fixer au moyen d'un écrou de bronze E′ le réservoir en verre T (fig.24 et 25) qui contient le gaz à liquéfier. Ce réservoir est formé d'un tube épais et de petit diamètre, soudé à un

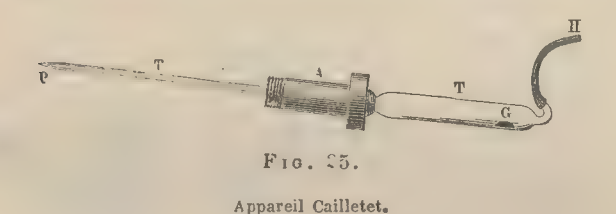


Fig. 25.

Appareil Cailletet.

tube plus large qui plonge dans le mercure dont on a rempli le cylindre creux B. L'éprouvette est donc soumise, à l'intérieur et à l'extérieur, à des pressions égales, ce qui permet de lui donner des dimensions notables, malgré les hautes pressions qu'elle devra supporter; quant au tube de petit diamètre qui la surmonte, il est soumis intérieurement aux pressions qui déterminent la liquéfaction, tandis que ses parois extérieures supportent seulement la pression atmosphérique. Un épaulement de métal livre passage au tube de petit diamètre qui s'y trouve mastiqué ; ce tube s'élève verticalement, ou, suivant d'autres dispositions, se recourbe à angle droit (fig. 27, p. 189), ce qui permet de suivre à l'œil nu toutes les phases de la liquéfaction. Pour plus de sûreté, il est bon d'entourer

cette partie de l'appareil d'un cylindre M, plus large, rempli d'eau. On comprime le gaz au moyen d'une pompe hydraulique par l'intermédiaire d'une couche de mercure.

Il nous reste à exposer, dans leur ordre chronologique, les remarquables travaux qui ont fait disparaître l'anomalie des gaz incoercibles.

181. Liquéfaction de l'oxygène par M. L. Cailletet. — Le 24 décembre 1877, M. L. Cailletet informait l'Académie des sciences des résultats suivants[1] : « Si l'on enferme de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone pur dans le tube T (fig. 25) de l'appareil à compression, et que l'on amène ce gaz à la température de — 29° au moyen de l'acide sulfureux et à la pression de 300 atmosphères environ, ces deux gaz conservent leur état. Mais si on les détend subitement, ce qui doit produire, d'après la formule de Poisson, une température d'au moins 200° au-dessous du point de départ, on voit apparaître immédiatement un *brouillard intense*, produit par la liquéfaction et peut-être par la solidification de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone.

« Ce même phénomène s'observe lors de la détente de l'acide carbonique, du protoxyde et du bioxyde d'azote fortement comprimés. Ce brouillard se produit pour l'oxygène, même lorsque ce gaz est à la température ordinaire, pourvu qu'on lui laisse le temps de perdre la chaleur qu'il acquiert par le seul fait de la compression. C'est ce qui a été démontré par des expériences faites le dimanche 16 décembre, au laboratoire de chimie de l'École

1 L. Cailletet, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, année 1877, t. LXXXV, p. 1213.

normale supérieure, devant un certain nombre de savants et de professeurs parmi lesquels se trouvaient quelques membres de l'Académie des sciences. »

« Pour savoir si l'oxygène et l'oxyde de carbone sont à l'état liquide ou à l'état solide dans le brouillard observé, il suffirait d'une expérience d'optique, plus facile à imaginer qu'à réaliser, à cause de la forme et de l'épaisseur des tubes qui les contiennent. Quelques réactions chimiques permettront, en outre, de s'assurer que l'oxygène ne se transforme pas en ozone dans l'acte de la compression. »

Dans les mêmes conditions de température et de pression, la détente même la plus rapide de l'hydrogène pur ne donne aucune trace de matière nébuleuse. Restait à étudier l'azote que son peu de solubilité dans l'eau permet de considérer comme devant être très réfractaire à tout changement d'état.

182. Liquéfaction de l'oxygène par M. Raoul Pictet. — Le 22 décembre 1877, M. Raoul Pictet, de Genève, avait envoyé à M. de Loynes la dépêche suivante: « Oxygène liquéfié aujourd'hui sous 320 atmosphères et 140° de froid par acides sulfureux et carbonique. »

M. Raoul Pictet procède ainsi[1] :

Deux pompes aspirantes et foulantes à double effet sont accouplées à la manière dite *Compound*, l'une aspirant dans l'autre de façon à obtenir le plus grand écart possible entre les pressions d'apiration et de refoulement. Ces pompes agissent sur de l'acide sulfureux anhydre contenu dans un récipient annulaire. La pression dans ce récipient

[1] R. Pictet, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1877, t. LXXXV, p. 1214.

est telle que l'acide sulfureux s'y évapore à la température de — 65°. L'acide sulfureux refoulé par les pompes est dirigé dans un condenseur que refroidit un courant d'eau ; il s'y liquéfie à la température de + 25° et à la pression de $2^{atm.}\,\frac{3}{4}$ environ. L'acide sulfureux retourne au récipient à mesure de la liquéfaction.

Deux autres pompes identiques aux précédentes, sont accouplées de la même manière. Elles agissent sur l'acide carbonique contenu dans un second récipient annulaire. La pression de l'acide carbonique est telle qu'il s'évapore à la température de — 140°. Il se rend au condenseur enveloppé par le récipient à acide sulfureux, et s'y liquéfie sous la pression de 5 atmosphères. L'acide carbonique retourne au récipient à mesure de sa liquéfaction.

183. — Une cornue en fer forgé, assez épaisse pour résister à une pression de 500 atmosphères, contient du chlorate de potassium qui donne de l'oxygène pur ; elle communique à l'aide d'une tubulure avec un tube incliné, en verre très épais, long de 1 mètre, et de 1 centimètre de diamètre intérieur, enveloppé par le récipient à acide carbonique. Un bouchon à vis adapté à la tubulure de la cornue permet de découvrir un orifice à l'air libre. Après un fonctionnement de plusieurs heures des quatre pompes actionnées par une machine à vapeur de 15 chevaux, tout l'oxygène a été dégagé du chlorate de potassium; sa pression dans le tube de verre est devenue de 320 atmosphères; la température atteint — 140°.

Si l'on découvre subitement l'orifice, l'oxygène s'échappe avec violence, se détend et absorbe assez de chaleur pour qu'une partie liquéfiée apparaisse dans le tube

de verre : le liquide jaillit dès qu'on incline l'appareil. La quantité d'oxygène liquéfié contenue dans le tube occupait un peu plus du tiers de la longueur.

Les résultats obtenus par M. Cailletet dès le 2 décembre 1877 [1] lui donnent la priorité sans diminuer la valeur des travaux de M. Pictet qui emploie un mode opératoire absolument différent.

184. Liquéfaction de l'hydrogène par M. R. Pictet. — Le 11 janvier 1878, M. R. Pictet adressait la dépêche suivante à M. Dumas.

Genève, 11 janvier 1878.

« Hydrogène liquéfié hier. 650 atmosphères et 140°
« de froid; solidifié par évaporation; jet couleur bleu
« acier intermittent, projection violente de grenaille
« sur le sol avec bruit strident très caractéristique; hydro-
« gène solide conservé plusieurs minutes dans le
« tube.

« Raoul Pictet. »

En même temps, une lettre détaillée fournissait les principaux renseignements sur cette remarquable expérience.

Les appareils employés étaient les mêmes que pour la liquéfaction de l'oxygène; mais le refroidissement s'obtenait par la vaporisation du protoxyde d'azote liquéfié, au lieu d'acide carbonique. — L'hydrogène provenait de la décomposition du formiate de potassium par

[1] L. Cailletet, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1877, t. LXXXV, p. 1217.

la potasse caustique. La pression s'élevait régulièrement à mesure que la décomposition s'opérait, et atteignit 650 atmosphères avant de devenir stationnaire. Le volume du gaz correspondait à 252 litres à zéro. La température était de 140° environ.

185. — Dès que le robinet de fermeture fut ouvert, un liquide s'échappa violemment avec un son aigu de sifflement. Le jet était bleu d'acier et complètement opaque sur une longueur d'environ 12 centimètres. Au même moment on entendit sur le sol un crépitement analogue au bruit de la grenaille qui tombe à terre, et le sifflement se transforma en un bruissement très particulier, semblable à celui que produit un morceau de sodium au contact de l'eau. Presque aussitôt le jet devint intermittent, et à chaque sortie on sentit des secousses dans le robinet. La pression baissa, durant ce premier jet, de 650 atmosphères à 370. Après la fermeture, elle diminua graduellement durant plusieurs minutes jusqu'à 215 atmosphères, en raison du refroidissement produit par l'évaporation d'une partie du liquide, uisp elle remonta lentement jusqu'à 225 où elle fut de nouveau stationnaire. Lorsqu'on ouvrit le robinet, le jet sortit d'une manière si intermittente, qu'il était évident que la congélation de l'hydrogène avait eu lieu dans le tube.

186. Liquéfaction de l'air par M. Cailletet. — Le 14 janvier 1878, M. Cailletet informait l'Académie que sous la pression de 200 atmosphères et après refroidissement de l'extrémité terminale du tube à compression par du protoxyde d'azote, l'air desséché que contenait son appareil s'écoulait en filets dans la partie inférieure du tube.

— A 310 atmosphères la colonne mercurielle était recouverte de givre; c'était sans doute de l'air gelé.

Le seul reproche qui puisse s'adresser à ces remarqua-

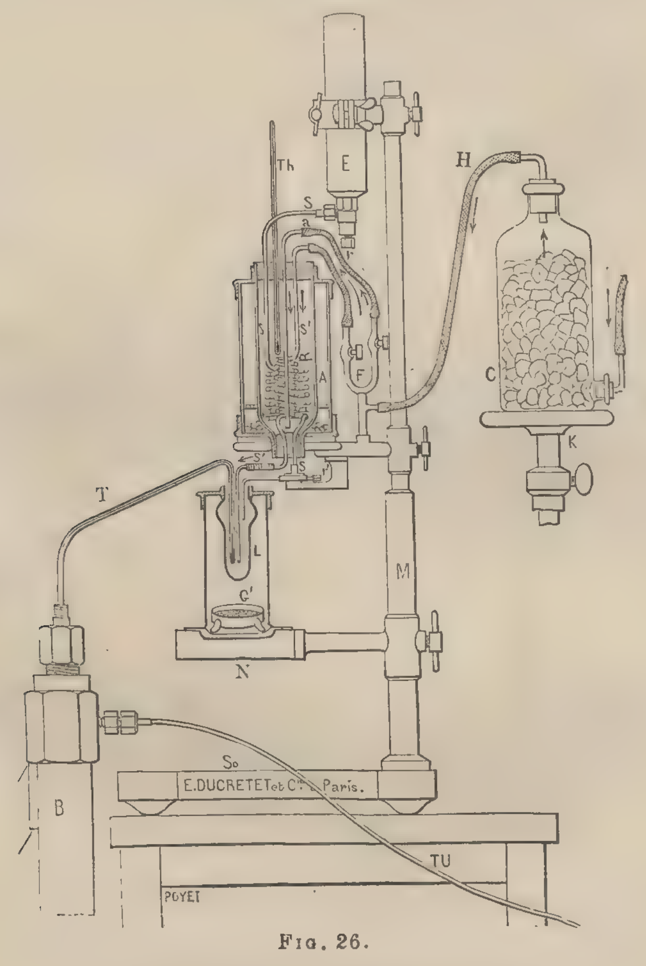


Fig. 26.

Appareil Cailletet pour la liquéfaction de l'oxygène.

bles expériences, c'est de ne donner qu'une faible quantité de matière liquide, dont la présence est parfois très fugace.

Aussi M. Cailletet a-t-il fait construire d'autres appareils permettant d'agir sur de plus grandes masses de gaz. Citons une pompe de compression, beaucoup plus parfaite que ses devancières, qui permet de produire et d'emmagasiner en peu de temps une grande quantité d'acide carbonique ou de protoxyde d'azote liquides[1] destinés le plus souvent à produire un froid intense.

187. Liquéfaction de l'oxygène *(expérience de*

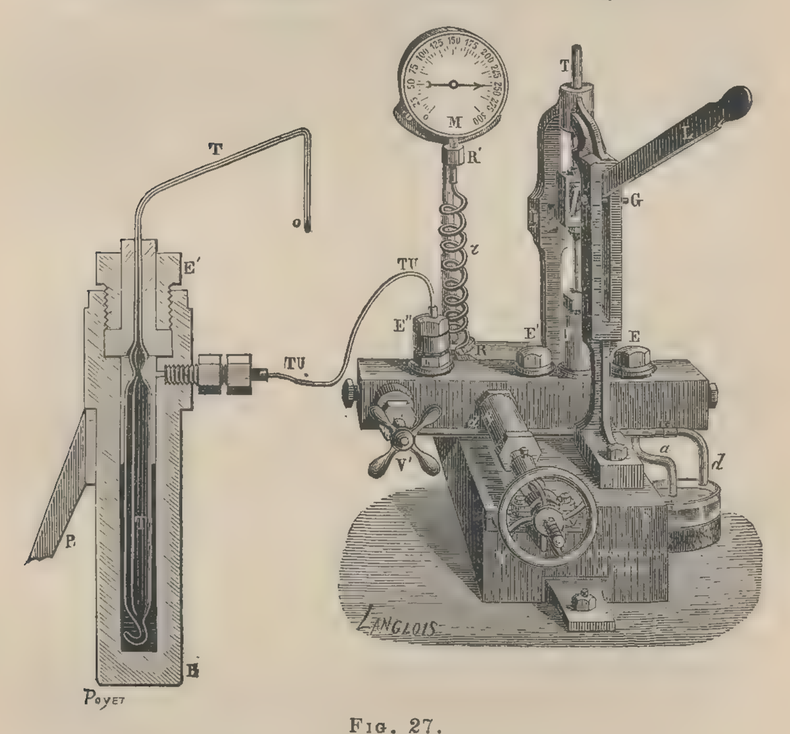


Fig. 27.

Appareil Cailletet pour la liquéfaction de l'oxygène.

cours). — M. Cailletet a fait construire par Ducretet,

[1] Cailletet, *Journal de physique*, 2e série, t. I, p. 449; 1882.

un appareil représenté schématiquement (fig. 26), et qui rend la liquéfaction de l'oxygène une véritable expérience de cours. Le procédé de liquéfaction consiste à comprimer le gaz à l'aide de la pompe déjà mentionnée (fig. 27) et à le refroidir par l'évaporation de l'éthylène qu'active un courant d'air ou d'hydrogène refroidi. Le récipient en acier qui contient l'éthylène liquide est fixé à un support vertical M. Lorsqu'on ouvre le robinet r, l'éthylène pénètre dans le serpentin S S′, formé d'un tube de cuivre de 3 ou 4 millimètres de diamètre intérieur. Un robinet à vis r' est placé à son extrémité inférieure.

Si l'on refroidit vers — 70° le serpentin au moyen du chlorure de méthyle, ainsi qu'on le verra plus loin, l'éthylène qui s'y accumule n'a plus à cette température qu'une faible tension et s'écoule sans perte sensible dès qu'on ouvre le robinet de sortie r'. Cette disposition nouvelle, adoptée pour l'éthylène[1] et le formène, permet de refroidir ces gaz condensés, comme si le réservoir tout entier, qui les contient, était refroidi à la température du serpentin. On reçoit l'éthylène dans une éprouvette en verre mince L, disposée dans un vase en verre contenant de l'air parfaitement desséché au moyen de ponce sulfurique C′.

L'air ou mieux l'hydrogène, avant de venir barboter dans l'éthylène, se refroidit dans le flacon C qu'on a rempli de chlorure de calcium ; il arrive par un tube de caout-

[1] En ajoutant au mélange d'alcool et d'acide sulfurique une petite quantité de vaseline, on empêche le boursouflement de la matière qui se produit si souvent dans la préparation de l'éthylène et oblige de mettre fin à l'expérience.

chouc au robinet de distribution F, puis, après avoir suivi le tube S S′, vient se refroidir dans un second serpentin, également disposé dans le vase de chlorure de méthyle R, qui est à double paroi A, afin d'éviter le dépôt de l'humidité contenue dans l'air ambiant; il suffit alors d'activer l'évaporation de l'éthylène au moyen du courant d'air ou d'hydrogène refroidi, pour permettre à l'oxygène contenu dans le tube T, et comprimé par la pompe, de se résoudre en un liquide incolore, transparent et séparé du gaz qui le surmonte par un ménisque absolument net. — La température de l'éthylène était de — 123°.

Les serpentins S et S′, dans lesquels circulaient l'air et l'éthylène, sont plongés dans du chlorure de méthyle qu'on évapore rapidement au moyen d'un courant d'air préalablement refroidi et lancé par le tube *a*.

Ainsi donc, en activant l'évaporation de l'éthylène liquide au moyen d'un courant d'air, ou d'hydrogène fortement refroidi, on abaisse la température bien au-dessous du point critique de l'oxygène, qui, dans ce milieu, se liquéfie de la manière la plus nette.

188. Expériences de MM. S. Wroblewski et K. Olzewski. — Le 9 avril 1883, M. Wroblewski informait M. Debray qu'il venait d'obtenir l'oxygène liquéfié, complètement liquide, incolore comme l'acide carbonique [1]. Le gaz était comprimé dans un appareil analogue à celui de M. Cailletet, perfectionné par M. Wroblewski, et l'on refroidissait le tube en laissant bouillir dans le vide de l'éthylène liquide. Le savant physicien de Cracovie parvint par ce moyen à réaliser une tempéra-

[1] *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1883, t. XCVI, p. 1140.

ture de — 136°, évalués comme d'habitude à l'aide d'un thermomètre à hydrogène.

Contrairement à ce que l'on croyait précédemment, la température critique de l'oxygène n'est pas à 105° C., mais entre — 102° C. et — 103° C.; elle est plus basse que celle à laquelle l'éthylène bout sous la pression atmosphérique. A la température la plus basse que MM. S. Wroblewski et K. Olszewski réalisèrent dans cette série d'expériences, c'est-à-dire à — 135°,8 l'oxygène commençait à se liquéfier sous une pression de 22 atmosphères et demie. Le liquide, incolore, mobile, formait un ménisque très net.

Profitant du froid intense produit par l'éthylène, on put constater que le sulfure de carbone se congèle vers — 116° C. et fond vers — 110° C. L'alcool devient visqueux comme l'huile vers — 129° C. et, en se solidifiant vers — 130° C., il devient un corps blanc.

Le 16 avril, une nouvelle dépêche de M. Wroblewski annonçait la *liquéfaction de l'azote refroidi et soumis à la détente :* le liquide était aussi incolore, avec un ménisque visible. Enfin, le 21 du même mois, *l'oxyde de carbone* donnait dans les mêmes conditions un liquide incolore, avec ménisque visible.

189. — M. Olzewski, poursuivant ses persévérantes recherches, vient de réaliser la *solidification* de l'*azote*, de l'*oxyde de carbone*, du *bioxyde d'azote* et du *formène* [1]. Le refroidissement du gaz, obtenu par vaporisation de l'*azote solide*, sous la faible pression de 4 milli-

[1] Olzewski, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1885.

mètres de mercure, est descendu à la température extrême de — 225°.

Sous une pression de 1 centimètre de mercure, l'air porté à — 220° est liquide. Il se partage en deux couches superposées, d'inégale composition : le liquide inférieur, plus riche en oxygène, contenait, en volumes, de 21,28 à 21,5 de ce gaz ; le liquide supérieur, de 17,3 à 18,7 seulement. Les températures et pression critiques des gaz difficilement liquéfiables sont inscrites dans le tableau suivant :

	TEMPÉRATURE CRITIQUE	PRESSION CRITIQUE
Oxygène	— 112°	50 atm
Azote.	— 146	35
Formène.	— 73	56,8

190. Elasticité des gaz sous fortes pressions. — Peu de temps après la découverte d'Andrews sur le *point critique*, M. Cailletet, étudiant l'élasticité des gaz sous forte pression [1], arrivait à énoncer la loi suivante : *Tout gaz, considéré à une température où il n'est pas liquéfiable, présente sous une certaine pression un maximum de compressibilité au delà duquel il se comporte comme l'hydrogène dans les expériences de Regnault.*

M. Amagat [2] reprenant les mêmes études avec un appareil analogue à celui de M. Cailletet trouvait pour l'azote des écarts un peu moindres que ceux de M. Cail-

[1] Cailletet, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 13 janvier 1879, t. LXXXVIII, p. 61.

[2] Amagat, *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 432 ; t. LXXXVIII, p. 339, et *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XIX, p. 345 ; 1880.

Jetet, mais concordants dans leur ensemble. Enfin M. Andrews, dans les travaux indiqués plus haut, étudiait la compressibilité du gaz acide carbonique.

191. — L'interprétation mathématique des nombres fournis par toutes ces expériences importantes a permis de représenter la compressibilité d'un gaz à toute pression et à toute température en fonction de sa pression p, du volume propre v des molécules *(covolume)*, de sa température T, comptée à partir du zéro absolu à — 273°, et d'une constante R qui définirait le gaz s'il obéissait exactement à la loi théorique : $p\,v = R\,T$.

Van der Waals a donné la formule :

$$[30] \qquad \left(p + \frac{c}{v^2}\right)(v - \alpha) = R\,T$$

Clausius donne la suivante :

$$[31] \qquad \left(p + \frac{c}{T(v + \beta)^2}\right)(v - \alpha) = R\,T$$

α, β, c et R sont des constantes, et le terme ajouté à p est sa *pression interne*.

Ces formules, applicables aux vapeurs comme aux gaz, établissent une fois de plus qu'au point de vue de l'élasticité nulle distinction n'est possible entre eux.

192. Température et pression critiques des vapeurs. — MM. C. Vincent et J. Chappuis ont déterminé les températures et les pressions critiques de quel-

ques vapeurs; les résultats de leurs expériences sont résumés dans les tableaux suivants [1] :

1° Températures critiques :

SUBSTANCES	COMPOSITION	TEMPÉRATURES CRITIQUES T	DIFFÉRENCE	TEMPÉRATURES D'ÉBULLITION t	$T-t$
Acide chlorhydrique.	HCl	51°,5		— 35°	86°,5
			90°		
Chlorure de méthyle.	CH^3Cl	141,5		— 23,7	165,2
			41		
Chlorure d'éthyle.	C^2H^5Cl	182,5		— 12,5	195,0
Ammoniaque.	AzH^3	131		— 38,5	169,5
			24		
Monométhylamine.	AzH^2CH^3	155		— 2	157
			8		
Diméthylamine.	$AzH(CH^3)^2$	163		+ 8	155
			— 2,5		
Triméthylamine.	$Az(CH^3)^3$	160,5		+ 9,3	151,2

193. — *2° Pressions critiques :*

SUBSTANCES.	PRESSIONS CRITIQUES P	TEMPÉRATURES CRITIQUES T	$\frac{273+T}{P}$
Acide chlorhydrique.	96 atm.	51°,5	3,4
Chlorure de méthyle.	73	141, 5	5,7
Chlorure d'éthyle.	54	182, 5	8,4
Ammoniaque.	113	131	3,6
Monométhylamine.	72	155	5,9
Diméthylamine.	56	163	7,9
Triméthylamine.	41	160,5	10,5

Le rapport $\frac{273+T}{P}$ de la température critique abso–

[1] C. VINCENT et J. CHAPPUIS, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1885, t. CI, p. 427

lue à la pression critique va en augmentant progressivement avec la complexité de la composition des corps, tandis que les pressions critiques vont en diminuant ; c'est-à-dire que pour les corps d'une même série qui peuvent être considérés comme dérivés d'un même type, aux températures critiques les plus élevées correspondent les pressions critiques les plus basses.

194. Relation entre les températures et les pressions critiques. — M. Deward[1] a fait remarquer que si l'on étudie, sur le même volume moléculaire, les gaz simples et les gaz types dont la plupart des autres peuvent être dérivés par substitution, aux températures critiques élevées correspondent les pressions critiques élevées. Les calculs montrent même que, dans ce cas, les températures critiques et les pressions correspondantes sont sensiblement proportionnelles, le rapport $\frac{273 + T}{P}$, à peu près constant, ayant la valeur moyenne de 3,5.

D'après les recherches qui précèdent, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque satisfont bien à cette remarque, le rapport calculé étant 3,4 pour l'un et 3,6 pour l'autre.

195. Densités des gaz liquéfiés. — La densité d'un corps à ses divers états exprime le degré de condensation de la matière et donne de précieux renseignements sur les phénomènes qui accompagnent les *changements d'état physique*.

Dumas, considérant l'oxygène comme appartenant à la famille du soufre, et les corps isomorphes comme ayant même volume atomique, avait conclu depuis longtemps

[1] *Philosophical Magazine*, 5e série, t. XVIII, p. 210 ; 1884.

que le volume atomique du soufre étant $\frac{32}{2}$, celui de l'oxygène devait être $\frac{16}{1}$, et réciproquement, que la *densité de l'oxygène liquide* ou solide devait être de $\frac{16}{16}$, c'est-à-dire égale à celle de l'eau.

M. R. Pictet, dans une lettre communiquée à l'Académie des sciences, le 7 janvier 1878, annonça que l'expérience venait de confirmer ces vues théoriques émises par l'illustre chimiste : $45^{gr},467$ de gaz liquéfié occupaient en effet dans le tube un volume de $46^{cmc},25$.

196. — Plusieurs physiciens, et, en particulier Faraday, Thilorier, Bussy et Andreeff, ont étudié les *densités des gaz liquéfiés*. Les difficultés et les dangers qu'on éprouve à manier ces liquides sous des pressions aussi élevées n'ont guère permis à ces auteurs d'obtenir de données bien précises. MM. Fairbairn et Tate ont étudié les densités de la vapeur d'eau saturée entre $+ 58°$ et $+ 144°$. Dans des recherches récentes[1] entreprises par MM. L. Cailletet et Mathias, sur les densités des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées, les appareils employés sont entièrement construits en verre, et disposés de telle sorte qu'une même masse de gaz peut, sans crainte de perte ou de mélange, être condensée dans le tube même où le liquide doit être étudié, et cela autant de fois que l'expérience l'exige.

197. 1° Mesure de la densité des vapeurs saturées. — Pour mesurer les densités de vapeurs saturées, on emploie un tube de verre épais exactement jaugé et soudé à un réservoir cylindrique d'environ 60 centimètres cubes

[1] L. Cailletet et Mathias, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1886, t. CII, p. 1202.

ouvert à sa partie inférieure. On a rigoureusement déterminé le volume total de l'appareil ainsi que la valeur d'une de ses divisions. Lorsqu'on veut opérer, on fait plusieurs fois le vide dans l'appareil au moyen d'une pompe à mercure, en rétablissant chaque fois la pression par l'introduction dans le réservoir du gaz pur et sec que l'on veut étudier. On mesure enfin la pression et la température du gaz afin de pouvoir calculer son poids. Le réservoir est vissé sur l'éprouvette de l'appareil pour l'étude des gaz (fig. 24, p. 181). Le tube gradué est enveloppé d'un manchon en verre qui contient un liquide à température constante. On donne alors graduellement les pressions afin d'obtenir dans le tube une certaine quantité de gaz liquéfié. Après s'être assuré que la température est parfaitement fixe, on diminue la pression avec une grande lenteur jusqu'à ce que la dernière goutte de liquide condensé disparaisse. On note alors la température, ainsi que la division de la graduation correspondant à la hauteur du mercure. Cette détermination peut être faite à $\frac{1}{10}$ de millimètre au moyen d'une lunette. Connaissant le poids du gaz saturé et son volume, on déduit la densité.

198. — Voici quelques-uns des nombres obtenus par MM. Cailletet et Mathias :

Protoxyde d'azote :

TEMPÉRATURES	DENSITÉS	TEMPÉRATURES	DENSITÉS	TEMPÉRATURES	DENSITÉS
— 28°	0,0378	— 1°,5	0,0785	+ 25°,4	0,178
— 21,5	0,046	+ 11,8	0,114	+ 28,	0,202
— 7,5	0,066	+ 20,7	0,153	+ 33,9	0,265

Éthylène. — Le point critique de ce gaz étant voisin de + 12°, les déterminations de densités ont été arrêtées vers + 9°.

TEMPÉRATURES	DENSITÉS	TEMPÉRATURES	DENSITÉS
— 30° . . .	0,0329	— 2° . . .	0,0831
— 23 . . .	0,0389	+ 3,3 . . .	0,1004
— 16 . . .	0,0501	+ 6,1 . . .	0,123
— 9 . . .	0,0632	+ 8,9 . . .	0,150

Acide carbonique:

TEMPÉRATURES	DENSITÉS	TEMPÉRATURES	DENSITÉS
— 23° . . .	0,057	+ 15°,7 . . .	0,171
— 5 . . .	0,085	+ 19,7 . . .	0,201
+ 0,5 . . .	0,0983	+ 25,0 . . .	0,254
+ 10,1 . . .	0,141	+ 30,2 . . .	0,350

199. 2° Densités des gaz liquéfiés. — L'appareil construit par MM. Cailletet et Mathias pour la détermination des *densités des gaz liquéfiés* se compose d'un réservoir en verre soudé à un tube épais; ce réservoir, dont le volume est supérieur à 600 centimètres cubes, peut être fixé au moyen d'un écrou sur une grande éprouvette en acier qui renferme du mercure. Un tube de verre formé de deux branches parallèles, d'environ $0^m,50$ de longueur et de $1^{mm},5$ de diamètre, est soudé au réservoir à gaz par l'intermédiaire d'un tube horizontal. L'appareil, entièrement en verre, a été essayé à 200 atmosphères. Les deux branches parallèles du tube sont divisées en millimètres et contiennent une certaine quantité de mercure.

Lorsqu'on comprime le gaz contenu dans le réservoir

au moyen de la pompe, et qu'en même temps on refroidit une des branches du tube divisé, en vertu du principe de la paroi froide, une certaine quantité de liquide vient distiller et déprime le mercure; on a soin de condenser aussi un peu de liquide dans la seconde branche, afin de n'avoir pas à s'occuper de la correction de la capillarité dont les effets s'annulent ainsi.

Soient h la différence des hauteurs du liquide condensé dans les deux branches et x la densité de ce liquide ;

Soient h' et δ la dénivellation du mercure et sa densité, et d la densité de la vapeur saturée à $t°$; on à pour déterminer x la relation :

$$[32] \qquad h x = h' \delta + (h - h') d$$

On voit que l'appareil de MM. Cailletet et Mathias permet d'opérer toujours avec la même masse de gaz, qu'il est possible de faire passer à l'état liquide autant de fois que l'expérience l'exige. Voici les principaux résultats obtenus par cette méthode :

200. — *Densités du protoxyde d'azote liquéfié.*

TEMPÉRATURES	DENSITÉS	TEMPÉRATURES	DENSITÉS
— 20°,6	1,002	+ 6°,6	0,849
— 11,6	0,952	+ 11,7	0,810
— 5,5	0,930	+ 19,8	0,758
— 2,2	0.912	+ 23,7	0,698

Densités de l'éthylène liquéfié. — Le nombre des mesures effectuées a été assez restreint : l'extrême mobilité du gaz liquéfié gêne les détermina-

tions aux températures élevées. On se rappelle toutes les difficultés que Regnault a éprouvées en étudiant l'éthylène; M. Cailletet fait les mêmes réserves que celles formulées par l'illustre physicien, et donne les nombres suivants :

TEMPÉRATURES	DENSITÉS	TEMPÉRATURES	DENSITÉS
— 21°	0,414	+ 4°,3	0,332
— 7,3	0,342	+ 6,2	0,306
— 3,7	0,358		

Densités de l'acide carbonique liquéfié :

TEMPÉRATURES	DENSITÉS	TEMPÉRATURES	DENSITÉS
— 34°	1,057	+ 1°,3	0,907
— 25	1,016	+ 6,8	0,868
— 11,5	0,966	+ 11	0,840
— 1,6	0,910	+ 15,9	0,788
		+ 22,2	0,726

201. — On sait que M. Sarrau[1] a pu calculer au moyen des tables de Clausius, les volumes spécifiques de l'acide carbonique à l'état liquide et de vapeur saturée. Pour comparer les résultats précédents à ceux de M. Sarrau, MM. Cailletet et Mathias ont représenté graphiquement les densités, en prenant les températures pour abscisses et les densités pour ordonnées[2]; ils ont mesuré sur la courbe les ordonnées correspondant à quatre températures équidistantes de 20°, ce qui permet d'écrire les valeurs des densités ramenées à la même unité.

[1] Sarrau, *Comptes rendus*, t. CI, p. 941, 994 et 1145.
[2] *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1886, t. 102, p. 1203.

		−10°	+10°	+30°
Vapeur saturée	Expérience . .	0,0745	0,138	0,3480
	M. Sarrau . .	0,0736	0,138	0,3472
Acide carbonique liquide	Expérience . .	0,960	0,842	0,538
	M. Sarrau . .	0,950	0,785	0,461

Pour la densité de vapeur, l'accord est très satisfaisant. Quant au liquide, à raison des difficultés qu'on éprouve à opérer à basse température, on peut dire que, au-dessous de zéro, il y a concordance entre les nombres obtenus par MM. Cailletet et Mathias, et ceux calculés par M. Sarrau. Au-dessus de zéro, leurs nombres sont plus grands. — En résumé, la méthode expérimentale qui précède est applicable à tous les gaz dont le point critique est plus élevé que la température de congélation du mercure.

202. — Dans la construction graphique des densités, chaque corps donne, pour son état de vapeur saturée et pour celui de liquide, deux courbes à concavités opposées, et qui semblent se raccorder au point critique[1]. L'ensemble des deux courbes présente alors une ressemblance générale avec une parabole à axe presque horizontal. Le lieu géométrique des milieux des cordes verticales est sensiblement une droite peu inclinée sur l'axe des abscisses. Ces expériences sont une confirmation éclatante de l'interprétation du point critique donnée par Jamin, comme caractérisé par l'identité de densité du liquide et de sa vapeur saturée. Les courbes fournissent de plus un moyen pratique de déterminer graphiquement la densité du point

[1] Voir la figure publiée par MM. Cailletet et Mathias (*Compte rendus de l'Acad. des sciences*, 1886, t. CII, p. 1203).

critique quand on connaît sa température ; on a ainsi pour

Acide carbonique	0,46
Protoxyde d'azote.	0,41
Éthylène	0,22

Enfin, l'examen de ces mêmes courbes montre ce qu'on avait déjà signalé : c'est que la *dilatation du gaz liquéfié est plus grande que celle du gaz lui-même.*

203. Dissolution des gaz. — Les gaz sont en général solubles dans les liquides, c'est-à-dire qu'ils peuvent, d'après la définition de M. Berthelot, s'unir aux liquides *de façon à constituer une série de systèmes liquides et homogènes dans lesquels la proportion relative des composants varie d'une manière continue et indéfinie* [1].

Cette proportion dépend en effet, non seulement de la nature des deux corps en présence, mais de la pression. Si cette dernière augmente, une nouvelle quantité de gaz se dissout ; si la pression diminue de plus en plus, la dissolution s'appauvrit graduellement. La dissolution d'un gaz dans un liquide est régie par une loi simple, établie vers 1803 par Henry, de Manchester.

204. Loi d'Henry. — *Dans une solution gazeuse en équilibre, à une température donnée, il existe un rapport constant entre la tension du gaz dissous et la tension du gaz extérieur. On lui donne le nom de coefficient de solubilité du gaz dans le liquide.*

De la notion de rapport des tensions on peut passer à celle de rapport des volumes et dire :

[1] Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 142.

A une température donnée, il existe un rapport constant entre le volume du gaz dissous, mesuré sous la pression extérieure, après l'absorption, et le volume du liquide absorbant.

Enfin, introduisant la notion de poids, on peut présenter la loi d'Henry sous la forme suivante :

A une température donnée, le poids du gaz dissous par un volume donné de liquide est proportionnel à la pression que ce gaz exerce sur le liquide après l'absorption.

Les expériences qui servirent à Henry pour la démonstration de la loi de solubilité des gaz ont été reprises par Bunsen [1] avec un degré de précision que ne possédaient pas les premières. L'*absorptiomètre* qu'il imagina à cet effet lui permit de vérifier l'exactitude de la loi pour les gaz peu solubles et sous des pressions et des températures voisines des conditions normales.

Les nombres obtenus ainsi peuvent se représenter par des formules paraboliques de la forme

$$[33] \qquad \beta = \beta_0 - b\,t + c\,t^2$$

β désigne le coefficient de solubilité à la température t, β_0 le coefficient à zéro degré; b et c sont des constantes qui dépendent à la fois du gaz et du liquide en présence.

En écrivant la relation [33] sous la forme :

[1] Bunsen, *Gasometrische Methoden*, Braunschweig, 1857 (traduit en français, par Schneider, Paris, 1858).

$$[34] \qquad \beta = \beta_0 \left(1 - \frac{b}{\beta_0} t + \frac{c}{\beta_0} t^2\right)$$

on remarque que le rapport $\frac{b}{\beta}$ d'où dépend surtout la solubilité, ne varie que du simple au double dans les divers gaz, tandis que β_0 varie de 1 à 4000, même si l'on néglige le cas du gaz ammoniac.

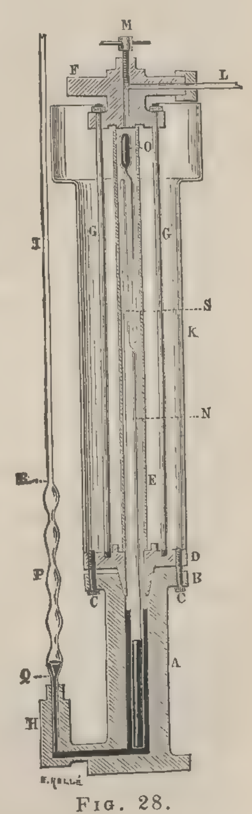


Fig. 28.
Appareil Wroblewski pour la solubilité des gaz sous hautes pressions.

205. Solubilité des gaz sous hautes pressions. — Les expériences de MM. Roscoë et Dittmar, et de M. Sims montrèrent bientôt que la loi d'Henry ne saurait être appliquée aux gaz très solubles. M. Von Wroblewski expérimenta sur le gaz acide carbonique; mais pour réaliser de hautes pressions il eut recours à une pompe Cailletet dont il avait remplacé le tube à gaz par un appareil à absorption (fig. 28): le gaz comprimé par la pompe pénétrait dans l'appareil à absorption par le tube L. Un robinet à vis M en réglait l'admission et le manomètre RI indiquait sa pression. Une large éprouvette G contenait de la glace fondante. Les expériences furent poussées jusqu'à 50 atmosphères. Elles montrèrent que, pour une température invariable, la quantité d'acide carbonique

dissous dans l'eau croît *beaucoup moins rapidement que la pression*, et tend vers une certaine limite. D'autre part, en refroidissant le gaz par une détente brusque, on vit apparaître sur les parois humides du tube, ainsi qu'à la surface du liquide, un givre abondant qui n'était autre qu'un hydrate solide à 8 équivalents, stable à 0° aux pressions supérieures à $12^{atm},3$ et se liquéfiant immédiatement au-dessous de cette limite pour se décomposer ensuite.

En résumé, la loi d'Henry ne convient qu'aux pressions voisines de la pression atmosphérique, et ne s'applique qu'aux gaz peu solubles.

206. Dissolution des mélanges gazeux. Loi de Dalton. — *Lorsque plusieurs gaz sont mis en présence d'un même liquide, chacun d'eux se dissout comme s'il était seul.* Cette loi, due à Dalton a été vérifiée par Bunsen à l'aide de son *absorptiomètre*.

Les deux lois d'Henry et de Dalton peuvent s'exprimer algébriquement par des formules simples[1] qui donnent une méthode d'*analyse absorptiométrique* que M. Berthelot a mise à profit pour l'étude de gaz hydrocarbonés que l'eudiométrie eût été impuissante à séparer.

207. Action d'un gaz dissous sur la valeur de la tension superficielle. — L'appareil décrit plus haut (p. 205, fig. 28), a permis à M. Wroblewski de démontrer que la dissolution dans un liquide du gaz qui lui est superposé diminue sa tension superficielle. M. Wroblewski conclut de nombreuses expériences effectuées sous des pressions variant de 1 à 30 atmosphères, qu'il existe

[1] VIOLLE, *Cours de physique*, t. I, 9. 920.

entre les lois de solubilité de l'acide carbonique dans l'eau et la tension superficielle du liquide une relation simple qui peut s'énoncer ainsi :

1° *Le produit de la tension superficielle* α *par la pression* P, *sous laquelle se trouve l'acide carbonique, est proportionnel au coefficient de saturation* S *qui correspond à cette pression*, c'est-à-dire que l'on a

$$\alpha P = A S$$

où A est un coefficient qui dépend de la température et croît avec elle.

D'après la première loi de solubilité, la température restant constante, $\frac{S}{P}$ diminue à mesure que la pression augmente[1]. L'expérience montre que *la diminution de* α *est proportionnelle à la diminution de* $\frac{S}{P}$. A l'aide de cette relation des phénomènes de capillarité on peut calculer ceux de solubilité du gaz, et réciproquement.

2° *La pression étant constante et égale à* n *atmosphères (où* $n > 1$*), il résulte des lois de solubilité que le quotient* $\frac{\left(\frac{S}{P}\right)_{P=n}}{\left(\frac{S}{P}\right)_{P=1}}$ *diminue avec l'abaissement de température, et le rapport des tensions correspondant à ces pressions* $\frac{\alpha_{P=n}}{\alpha_{P=1}}$ *diminue aussi*[2].

[1] S. Wroblewski, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. XCIV, p. 1355.

[2] S. Wroblewski, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXXXXV, p. 286.

208. Sursaturation des dissolutions gazeuses. — Un gaz, aussi bien qu'un solide dissous dans l'eau, peut donner lieu à des phénomènes entièrement analogues. Ils ont été l'objet d'études intéressantes dues à M. Gernez.

La sursaturation des solutions gazeuses peut, en raison de la lenteur des phénomènes de diffusion, se maintenir longtemps à l'air libre : c'est ainsi que l'on conserve pendant plusieurs mois de l'eau de Seltz sursaturée dans un tube ouvert de 40 centimètres de longueur. Mais si l'on introduit des bulles gazeuses dans ce liquide, chacune d'elles devient le siège d'une émission de gaz d'autant plus abondante que sa surface est plus grande. Pour déterminer une solution de continuité dans la colonne liquide et donner lieu à des effets plus rapides, il suffit de communiquer au tube un mouvement vibratoire [1]. Si l'on fait usage d'un tube de verre fermé à un bout, de plus de 1 mètre de longueur et de 5 à 8 millimètres de diamètre, rempli d'eau de Seltz ordinaire, et que, le tenant verticalement par son milieu, on en frotte longitudinalement la moitié inférieure avec du drap légèrement mouillé, de manière à obtenir un son un peu intense, on voit naître subitement un nuage de bulles gazeuses qui grossissent assez rapidement pour projeter hors du tube une grande partie du liquide. — On sait qu'un choc communiqué à l'aide de la paume de la main, sur les bords d'une flûte de vin de Champagne, produit un phénomène semblable.

209. — *La décomposition des liquides explosifs* peut avoir lieu dans des circonstances analogues : Un très

[1] Gernez, *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, 2e série, t. IV, p. 311.

long tube de verre fermé à une de ses extrémités est d'abord soumis à un lavage parfait ; puis on le remplit d'eau distillée que l'on porte à l'ébullition ; ce tube refroidi est environné de glace fondante, et de l'acide hypoazotique bien limpide y est introduit. Il se forme au fond du tube une couche bleue d'acide azoteux surmontée d'une dissolution incolore d'acide azotique. Dans ces conditions, le liquide peut être amené lentement jusqu'à une température supérieure à 20°, et même conservé ainsi inaltéré pendant plusieurs jours. Mais dès que par le procédé indiqué plus haut, on fait vibrer le tube, le liquide est violemment projeté à une distance de plusieurs mètres, en manifestant tous les caractères d'une véritable explosion[1].

210. Condensation des gaz par les solides. — Si l'on se reporte à la définition que M. Berthelot a donnée de la dissolution des gaz dans les liquides, (§ 203, p. 203) il est aisé d'en conclure que les solides présentent relativement aux gaz des propriétés analogues. La condensation de l'air et des gaz à la surface du verre, dans les pores visibles du charbon, dans les métaux, sont autant de faits bien connus : lorsque le volume du gaz qui pénètre ainsi le solide lui est de beaucoup supérieur, il semble difficile d'admettre que ce corps ait pu conserver l'état gazeux : l'*occlusion* de l'hydrogène par le platine chauffé, mais surtout par le palladium, en est un exemple remarquable. Graham reconnut qu'un morceau de palladium forgé, mais non fondu, absorbait 376 volumes

[1] Gernez, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1878, t. LXXXVI, p. 1551.

de gaz à la température ordinaire, 643 volumes à 95°, 526 volumes à 245°. La mousse de palladium retient des quantités de gaz encore plus grandes. Une lame de palladium, prise comme électrode négative dans l'eau acidulée, absorbe jusqu'à 982 fois son volume d'hydrogène. L'augmentation de dimensions qui en résulte est d'ailleurs fort appréciable : si l'une des faces a été vernie, l'absorption n'a plus lieu de son côté et la lame se courbe, la surface vernie occupant la concavité.

Les phénomènes inverses de l'*occlusion* et de la *dissolution des gaz* présentent entre eux de grandes analogies : le vide et une température suffisante agissent dans le même sens pour chasser le gaz occlus ou dissous. Enfin les phénomènes thermiques qu'il nous reste à voir montrent aussi des ressemblances importantes.

211. Chaleur de dissolution des gaz. — La *dissolution* d'un gaz dans un liquide est un phénomène comparable à la *liquéfaction* d'un gaz ou d'une vapeur; elle s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur, toutes les fois que le gaz est très soluble, comme le gaz ammoniac.

La quantité de chaleur dégagée se mesure par les procédés calorimétriques ordinaires. Elle est de même ordre de grandeur que la chaleur de vaporisation du gaz liquéfié, sans lui être cependant identique. Dans presque tous les cas connus, elle la surpasse sensiblement, comme si une part du phénomène thermique était due à une combinaison commençante, ou plutôt partielle, entre le gaz et l'eau.

Nous reproduisons plus loin (n° III), un *Tableau des chaleurs de dissolution* dans l'eau, des principaux

corps gazeux, rapportés à un même volume ($22^{\text{lit}},3$ $[1 + \alpha t]$) sous la pression normale. Il est extrait de l'*Annuaire du Bureau des longitudes* pour l'année 1886.

Il nous reste à interpréter mathématiquement la dissolution des gaz.

212. Interprétation thermodynamique de la dissolution des gaz [1]. — Considérons un gaz parfait dont le coefficient de solubilité est α. Soient u le volume du liquide saturé de gaz, v le volume occupé par le gaz au-dessus du liquide, p sa pression. Le liquide contien un volume de gaz αu mesuré sous la pression p; la totalité du gaz, dissous et non dissous, occuperait donc sous cette pression le volume $v + \alpha u$; comme, d'ailleurs, les gaz parfaits obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on a la relation

$$[35] \qquad \frac{p(v + \alpha u)}{T} = R\,;$$

R représente une constante. L'équation [35] peut être considérée comme l'équation caractéristique φ relative au gaz en solution saturée. Elle remplace l'équation F

$$[36] \qquad \frac{pv}{T} = R,$$

caractéristique du gaz parfait isolé.

1 Cette manière de traiter le problème de la dissolution des gaz est due à M. Moutier. *Éléments de thermodynamique*, p. 156. — La forme seule en a été modifiée suivant l'exemple de M. Bouty. — Voir *Cours de physique de l'École polytechnique*, t. II, 4e édition, p. 105**.

C'est qu'en effet, en présence du liquide qui le dissout, le gaz cesse d'être un gaz parfait, et nous nous proposons en premier lieu d'établir que quand on remplace l'équation caractéristique [36] par l'équation [35], le travail interne correspondant à une transformation à température constante cesse en général d'être nul.

Le liquide pouvant être considéré comme incompressible, relativement au gaz, le volume u est constant. Quand on fait subir au volume v la variation dv, la quantité de chaleur absorbée dQ correspond à la production d'un travail extérieur $p\,dv$ et à une variation d'énergie $d\mathrm{U}$. On a donc :

$$[37] \qquad dQ = \frac{1}{\mathrm{E}}(p\,dv + d\mathrm{U}).$$

Nous supposons d'ailleurs la température invariable et, par suite, en désignant par l la chaleur latente correspondant au mode particulier de dilatation du gaz représenté par l'équation [35], on a aussi

$$[38] \qquad dQ = l\,dv.$$

En égalant les seconds membres des équations [37] et [38], on obtient l'expression suivante de $d\mathrm{U}$:

$$[39] \qquad \frac{1}{\mathrm{E}}\,d\mathrm{U} = \left(l - \frac{p}{\mathrm{E}}\right)dv.$$

Le phénomène de la dissolution d'un gaz étant réver-

sible, l'application du principe de Carnot est légitime. Elle fournit pour un corps quelconque la relation

$$[40] \qquad l = \frac{1}{E} T \frac{\partial p}{\partial t},$$

on a donc enfin

$$[41] \qquad dU = \left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p\right) dv.$$

Dans cette formule la dérivée partielle $\frac{\partial P}{\partial t}$ se rapporte au cas où le volume est constant. Différentions, dans cette hypothèse, la formule [35] et remarquons que le coefficient de solubilité α est indépendant de la pression ; nous trouverons

$$[42] \qquad T \frac{\partial p}{\partial t} - p = -Tp \frac{u}{v + \alpha u} \frac{d\alpha}{dT}$$

et par suite

$$[43] \qquad dU = -Tp \frac{u}{v + \alpha u} \frac{d\alpha}{dT} dv$$

$$= -RT^2 \frac{u}{(v + \alpha u)^2} \frac{d\alpha}{dT} dv,$$

dU ne saurait être nul que si l'on avait $\frac{d\alpha}{dT} = o$. Ainsi la dissolution d'un gaz dans un liquide ne serait accompagnée d'aucun travail interne du gaz, que dans le seul

cas où le coefficient de solubilité de celui-ci serait indépendant de la température.

Pour tous les gaz connus $\frac{d\alpha}{dT}$ est négatif, et l'énergie interne du gaz diminue par la dissolution (dv négatif).

Nous ne nous sommes occupé jusqu'ici que du gaz; quant au liquide, sa fonction caractéristique F_1, qui est devenus φ_1 par le fait de la dissolution, a varié d'une manière qui nous est inconnue, mais dont nous n'avons pas à nous préoccuper si nous nous bornons à considérer : 1° des transformations à température constante, car la quantité de chaleur absorbée par les liquides soumis à de telles transformations est négligeable dans des limites très étendues; 2° des cycles fermés, car la quantité de travail effectuée dans ces conditions par un liquide est négligeable, tant qu'il n'éprouve pas de vaporisation sensible. Dans les deux cas nous pouvons donc nous borner à considérer la chaleur évoluée par le gaz dissous.

Bornons-nous à considérer une transformation opérée à température constante. On a, d'après les équations [37] et [43]:

$$[44] \qquad dQ = \frac{1}{E}\left[p\,dv - \frac{uRT^2}{(v+\alpha u)^2}\,\frac{d\alpha}{dT}\right].$$

Le premier terme de cette expression représente le travail externe de dissolution, le second, le travail interne[1].

[1] La formule [44] présente à peu près le même degré d'exactitude que la formule [35] Quand α est très grand, la formule actuelle est insuffisante, car on ne pourrait pas considérer u comme invariable ; M. Moutier donne une formule plus approchée, mais qui ne serait pas applicable dans les conditions où la formule [35] ne s'applique plus elle-même.

La valeur de dQ s'intègre sans difficulté et donne pour la chaleur absorbée quand le gaz passe de la pression p à la pression p_1,

$$[45] \qquad Q = \frac{1}{E} RTL \frac{p}{p_1} - \frac{1}{E} uT(p - p_1) \frac{d\alpha}{dT}$$

Nous savons que $\frac{d\alpha}{dT}$ est négatif pour tous les gaz connus. Il en résulte que si $p < p_1$, c'est-à-dire si le gaz se dissout par l'effet d'une augmentation de la pression, la quantité Q est la somme de deux quantités négatives : il y a dégagement de chaleur, ainsi que nous l'avons constaté directement.

213. Applications de la liquéfaction. — Les difficultés pratiques que présente encore la liquéfaction des gaz restreignent jusqu'ici les applications que l'on est en droit d'en attendre : il n'en est pas de même de la condensation des vapeurs. La distillation fractionnée est devenue entre les mains des chimistes l'un des procédés les plus importants de séparation et de purification des substances. Faite à basse pression, elle s'applique à de nombreux corps qu'une température plus élevée risquerait d'altérer. Sous son action, l'eau de mer fournit à mesure des besoins, l'eau douce nécessaire à une longue traversée. Le triage des vapeurs, opéré dans les vastes dômes des grands appareils distillatoires, donne de premier jet des alcools à 95°; enfin c'est la distillation qui permet à l'art pharmaceutique d'extraire certains principes actifs contenus dans diverses substances organiques.

La climatologie et l'hygiène trouvent dans les pro-

priétés de la liquéfaction des documents et des ressources de premier ordre. Le phénomène naturel de la rosée, la résolution des nuages en pluie, et nombre de faits météorologiques, ont leur interprétation dans les propriétés des chaleurs de vaporisation. Le chauffage à la vapeur, d'un usage industriel et domestique si fréquent, est basé sur le même principe.

La dissolution des gaz mérite également d'attirer l'attention par ses applications à la physiologie. Le sang et presque toutes les humeurs contiennent des gaz en dissolution ; le phénomène de l'hématose, et en général tous les échanges gazeux, impliquent la connaissance de ses lois ; enfin, l'emploi journalier des boissons gazeuses, naturelles ou artificielles, est fondé sur les principes que nous avons étudiés.

VI

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

214. — L'étude des changements d'état physique des corps conduit à quelques idées générales qui, par leur importance, dominent toutes les autres :

1° Tout corps peut se présenter *sous les trois états physiques*, solide, liquide ou gaz.

2° *Il y a tous les intermédiaires possibles entre ces trois états :* les corps pâteux forment la transition entre les solides et les liquides ; les corps amenés à leur point critique forment la transition entre les liquides et les gaz. Enfin l'état gazeux raréfié, ou état radiant, semble prolonger le précédent.

3° Il existe pour chaque gaz une température au-dessus de laquelle il cesse d'être liquéfiable, quelle que soit la pression. On l'appelle *point critique.* — Les vapeurs et les gaz sont identiques.

4° Tout gaz, considéré à une température où il n'est pas liquéfiable, présente sous une certaine pression un *maximum de compressibilité*, au delà duquel il se comporte comme l'hydrogène.

5° Tout changement d'état physique s'accompagne d'une variation *équivalente* dans *l'état thermique* du corps : il n'y a ni perte ni gain *d'énergie*, mais seulement *transformation*. Aussi, chacun des changements d'état peut-il s'interpréter mathématiquement en appliquant les principes fondamentaux de la thermodynamique : le *principe de l'équivalence* et le *principe de Carnot*.

Après avoir étudié séparément ces divers changements, il est utile de les grouper dans une étude d'ensemble fondée sur le principe général de la *conservation de l'énergie*.

215. Principe de la conservation de l'énergie. — *L'énergie ne se crée ni ne se détruit: elle se transforme.* Les diverses formes de l'énergie, mouvement, lumière, chaleur, électricité, magnétisme, etc., peuvent toutes se rapporter à l'une d'elles, le mouvement, car celui-ci les produit indistinctement. La relation de grandeur entre la chaleur et le mouvement est la loi d'*équivalence mécanique de la chaleur* que l'on peut énoncer ainsi :

« *Dans tout système, si le travail des forces extérieures est supérieur ou inférieur d'une quantité* nE *à l'augmentation de l'énergie visible, il y a toujours* n *calories de créées ou de détruites.* »

Les expériences de Joule, qui sont jusqu'ici les plus propres à fixer la valeur de l'équivalent mécanique de la

chaleur, E, donnent le nombre 41 700 000, le travail étant exprimé en *ergs* et la chaleur en *calories*.

Lorsqu'un système passe par une série continue de transformations qui le ramènent à son état primitif, il accomplit un *cycle fermé*. A une transformation élémentaire quelconque correspond une absorption de chaleur

$$[a] \qquad dQ = c\,dt + l\,dv,$$

qui dépend des deux variables indépendantes t et v et n'est pas une différentielle exacte, car il n'y a *a priori* aucune relation entre les coefficients différentiels c et l. Dans le cas général, l'application du principe de l'équivalence conduit à l'expression.

$$[b] \qquad E\left(\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial v}\right) = \frac{\partial p}{\partial t}$$

Mais, dans le cas particulier où le corps subit une série de transformations constituant un *cycle fermé*, il y a un rapport constant E entre la valeur numérique $\mathfrak{T}$ du travail produit et celle Q de la chaleur absorbée. De plus, ce rapport est indépendant de la nature du corps considéré, des modifications qu'il subit, et du sens dans lequel s'accomplit la transformation, ce qui s'exprime par la relation

$$[c] \qquad EQ - \mathfrak{T} = 0$$

équation qui cesse d'être exacte si le cycle de transfor-

mation n'est pas fermé. D'une manière générale on peut poser :

$$[d] \qquad E Q - \mathfrak{T} = U$$

Si le cycle est fermé, la fonction U s'annule : on l'appelle *énergie potentielle*, ou *énergie interne*.

La variation élémentaire de l'énergie interne est, pour un corps quelconque :

$$[e] \qquad dU = E c\, dt + (E l - p)\, dv$$

elle comprend : 1° le travail équivalent à la chaleur $c\,dt$ employée à échauffer le corps sous volume constant ; 2° une autre quantité de travail produisant la dilatation, déduction faite du travail extérieur, et qui est le *travail interne*.

M. Clausius a appelé *entropie* une fonction S dont la différentielle est $\frac{dQ}{T}$; M. Lippmann a montré que pour exprimer le principe de Carnot, il suffit d'écrire que $\frac{dQ}{T}$ est une différentielle exacte.

Dès lors, pour appliquer les principes fondamentaux de la thermodynamique, il suffira d'exprimer la variation élémentaire de l'*énergie interne*

$$[f] \qquad dU = E\, dQ - d\mathfrak{T}$$

et celle de l'*entropie*

$$[g] \qquad dS = \frac{dQ}{T}$$

au moyen de deux variables indépendantes, et d'écrire que d U et d S sont des différentielles exactes. La première de ces deux conditions exprime le principe de l'équivalence, la seconde le principe de Carnot[1].

216. Application des principes de la théorie mécanique de la chaleur aux changements d'état. — Lorsqu'un liquide se vaporise, la chaleur qu'il absorbe est proportionnelle à son poids et varie avec la température. Si l'on oblige l'unité de masse d'un corps, pris à la température t où le changement d'état est possible, à occuper un volume v, la masse x qui se volatilise est déterminée, et la pressien p est égale à la tension maxima de la vapeur à la température t. Le phénomène qui se produira ne dépend que de deux variables indépendantes, dont l'une sera, soit la température t, soit la pression p, liées entre elles par une certaine relation

$$[h] \qquad f(p, t) = 0,$$

et dont l'autre sera, soit la masse x, soit le volume v. Désignons en effet par u le volume du gramme de liquide, par u' le volume du gramme de vapeur sous une pression égale à la force élastique maxima p; on a entre v et x la relation.

$$[i] \qquad v = u(1-x) + u'x.$$

[1] On peut donner du principe de Carnot l'énoncé suivant :
Quand un corps subit une série de transformations effectuées d'une manière réversible suivant un cycle de Carnot, le rapport entre la quantité de chaleur prise par le corps le long de l'isotherme à la plus haute température, à la chaleur convertie en travail extérieur, est indépendant de la nature du corps et ne dépend que des températures des isothermes.

Les principes de thermodynamique peuvent être appliqués au phénomène de la vaporisation dans les conditions ainsi définies; car si l'on fait varier t, x varie d'une manière correspondante, et réciproquement; la transformation est réversible. Il suffit donc d'exprimer la variation d'*énergie intérieure*, $d\text{U}$, et celle de l'*entropie*, $d\text{S}$, au moyen des deux variables indépendantes t et x, et d'exprimer que $d\text{U}$ et $d\text{S}$ sont des différentielles exactes.

On a d'abord les relations $[f]$ et $[g]$; il faut alors exprimer $d\text{Q}$ et $d\mathfrak{T}$ au moyen des variables t et x.

Quand on fait varier t de dt, x de dx, il faut d'abord volatiliser la quantité dx de liquide, ce qui exige une quantité de chaleur L dx, en désignant par L la chaleur de vaporisation à t°; il faut ensuite échauffer de dx la masse $(1-x)$ de liquide et la masse x de vapeur déjà formée. Soient m la chaleur spécifique du liquide dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire à t° et sous la pression p; m' la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 gramme de vapeur pour élever sa température de dt en la maintenant saturée, ce qui exige que la pression croisse de dp. On a

$$d\text{Q} = [m(1-x) + m'x]\,dt + \text{L}\,dx$$

D'autre part

$$d\mathfrak{T} = p\,dv = p\frac{\partial v}{\partial t}\partial t + p\frac{\partial v}{\partial x}\partial x$$

La relation $[i]$ permet d'ailleurs de calculer $\frac{dv}{dt}$ et $\frac{dv}{dx}$ il suffit pour cela de remarquer que les volumes spécifi-

ques u et u' ne sont fonction que de la température seule, et non du poids x de vapeur déjà formée

$$\frac{\partial v}{\partial t} = (1 - x)\frac{\partial u}{\partial t} + x\frac{\partial u'}{\partial t}$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} = u' - u;$$

$$\partial \mathfrak{C} = p\left[(1 - x)\frac{\partial u}{\partial t} + x\frac{\partial u'}{\partial t}\right]dt + p(u' - u)\,dx$$

On a enfin

$$dU = \left\{ E[m(1 - x) + m'x] - p\left[(1 - x)\frac{\partial u}{\partial t} + x\frac{\partial u'}{\partial t}\right]\right\}dt$$
$$+ [EL - p(u' - u)]\,dx$$

$$dU = A\,dt + B\,dx.$$

$$dS = \frac{m(1 - x) + m'x}{T}\,dt + \frac{L}{T}\,dx = A'\,dt + B'\,dx$$

Les conditions d'intégrabilité sont

$$\frac{\partial A}{\partial x} = \frac{\partial B}{\partial t}$$

$$\frac{\partial A'}{\partial x} = \frac{\partial B'}{\partial t}$$

qui, toutes réductions faites, deviennent :

$$[k] \quad E\left(\frac{dL}{dt} + m - m'\right) = (u' - u)\frac{dp}{dt}$$

$$[l] \quad (m' - m) = \frac{dL}{dt} - \frac{L}{T}$$

217. Si l'on élimine $\frac{dL}{dt}$ entre les équations [*k*] et [*l*] on trouve

$$L = \frac{T}{E}(u' - u)\frac{dp}{dt}$$

qui n'est autre que la formule [14] qui nous a servi à calculer la *chaleur latente* L *de vaporisation*, connaissant les volumes spécifiques u' et u de la vapeur et du liquide, et la loi de variation des forces élastiques maxima avec la température.

Nous en avons déduit la notion de la *chaleur latente externe* exprimée par la formule [17]. La discussion de cette même formule [14] nous a donné l'interprétation du *point* et de la *pression critiques*.

218. — Les formules [*k*] et [*l*] appliquées à la *fusion*, ont permis de connaître *l'influence de la pression sur la température de fusion*.

La discussion de la formule [*l*] écrite sous la forme [7] a expliqué *l'influence de la température sur la chaleur de fusion*.

Enfin, une modification de ces mêmes formules nous a conduit, par l'intermédiaire des équations [10] et [11] à l'interprétation de la *surfusion*.

La *dissolution des gaz* a pu également s'exprimer à l'aide des mêmes principes de thermo-dynamique, dont on voit la remarquable fécondité. Nous en donnerons un dernier exemple en interprétant les phénomènes de *dissociation*.

219. Application de la théorie mécanique de la chaleur aux phénomènes de dissociation. —

En général, étant donné un système réversible, c'est-à-dire tel que la dissociation tende à en reproduire les composants initials [1], si l'on désigne par

t la température de combustion ;

P la pression développée ;

H_0 la pression initiale ;

g le rapport entre le volume des produits complètement combinés et celui des mêmes corps entièrement dissociés ;

k la fraction réellement combinée ;

on a, d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et en partant de 0°,

$$[m] \qquad t = 273\left(\frac{P}{H_0}\frac{1}{1-k+kg} - 1\right).$$

Si la température initiale est supérieure à 0°, égale à τ, par exemple, on remplace alors P par $P\left(1+\frac{\tau}{273}\right)$

S'il n'y a pas dissociation, la formule [m] se réduit à

$$[n] \qquad t_1 = 273\left(\frac{P}{H_0}\frac{1}{g} - 1\right)$$

C'est l'une des deux limites cherchées. L'autre s'obtient en posant $k = 0$;

$$[p] \qquad t_2 = 273\left(\frac{P}{H_0} - 1\right)$$

[1] Berthelot, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1883, t. XCVI, p. 1186.

C'est par cette méthode que M. Berthelot a établi l'existence réelle de températures voisines de 3000°, températures dont la production dans les phénomènes chimiques était auparavant regardée comme douteuse.

Dans le cas où la combinaison ne change pas le volume, les deux limites se confondent et la température de combustion est déterminée.

220. — On peut tirer de ces formules des notions importantes sur les chaleurs spécifiques et sur la dissociation. En effet, la température de combustion étant connue, ainsi que la chaleur de combinaison Q, le quotient de ces deux quantités, soit

$$[q] \qquad \gamma = \frac{Q}{t}$$

représente, sans aucune hypothèse, la quantité moyenne de chaleur restituée par le système, pour chaque degré compris entre la température de combustion t et 0°. C'est ce que M. Berthelot appelle *chaleur sépcifique apparente moyenne du système*.

Précisons-en la signification. S'il n'y a pas dissociation, ce sera la *chaleur spécifique, moyenne du composé*, sous une pression qui varie depuis P jusqu'à H_0. En la comparant avec la chaleur spécifique du même corps, à la température ordinaire, on reconnaîtra si la chaleur spécifique est variable, et quelle en est la variation.

S'il y a *dissociation*, la chaleur spécifique apparente représente une quantité complexe, d'ordre physique et d'ordre chimique, qui comprend à la fois la chaleur spéci-

fique du composé, celle de ses composants et la chaleur graduellement dégagée, à mesure que la combinaison se complète pendant le refroidissement. La connaissance de cette fonction complexe, pour une série de températures, est fort importante, car elle mesure le travail même nécessaire pour élever la température du composé. Si d'ailleurs on peut, par quelque autre voie, réussir à mesurer les chaleurs spécifiques distinctes du composé et des composants, on en déduit la dissociation.

221. Travaux physiques et travaux chimiques. — La superposition de phénomènes à la fois physiques et chimiques dans la même action donne aux changements d'état une grande complexité. Ce n'est que depuis peu que la part à attribuer aux travaux physiques et aux travaux chimiques a pu s'établir. Il fallait, en effet, apprécier l'activité propre de la dissociation, ce qui exige la connaissance des relations qui lient entre elles les températures de combustion, les chaleurs spécifiques et la dissociation. Elles ont été mises en lumière par les recherches de Bunsen et surtout par celles de M. Berthelot.

On calculait autrefois la température de combustion d'un mélange gazeux d'après la chaleur développée, en supposant la combinaison totale et les chaleurs spécifiques des gaz composés, tels que l'acide carbonique et la vapeur d'eau, constantes et égales à la valeur qu'elles possèdent à la température ordinaire. Mais, depuis la découverte de la dissociation, on a reconnu que les températures ainsi calculées devaient être beaucoup trop élevées.

Bunsen, en 1867, eut l'idée de les mesurer, ainsi que la dissociation elle-même, en déterminant la pression développée pendant l'explosion des mélanges gazeux, opérée

en vases clos. Mais ses conclusions reposaient sur l'hypothèse de l'invariabilité des chaleurs spécifiques.

M. Berthelot a montré en 1877[1] que cette hypothèse n'est pas admissible, et il a établi en même temps qu'on peut l'éliminer du problème des températures, ainsi que les chaleurs spécifiques mêmes, à l'aide de formules faciles à établir, car elles dérivent de celles qui caractérisent en physique le thermomètre à air. On peut, en effet, soit calculer la température de combustion et la dissociation, dans le cas où les gaz se combinent sans changement de volume[2], en connaissant seulement la chaleur totale de combinaison et la pression développée; soit calculer deux limites entre lesquelles la température de combustion est nécessairement comprise, sans autres données que la pression développée.

222. Lois générales des changements d'état. — Si l'on jette un coup d'œil d'ensemble sur les phénomènes nombreux et variés que présente la matière pendant ses changements d'état physique, on reconnaît la difficulté de les comprendre tous dans un énoncé général. Les tentatives des savants engagés dans cette voie sont nombreuses, et quelques-unes ont donné des résultats intéressants.

Dans un travail sur les équilibres chimiques, M. Van't'Hoff a montré que la plupart de leurs lois expérimentales pouvaient être résumées dans l'énoncé suivant :

Tout équilibre entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace par un abaissement de la

[1] *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, 2e série, t. VI, p. 94. — *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XII, p. 302.

[2] *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, 2e série, t. VI, p. 67.

température vers celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur[1].

M. H. Le Chatelier[2] a essayé de généraliser encore cette loi en étendant à la condensation ce qu'elle dit de la température ; il lui donne de plus une forme identique à celle des lois de tous les équilibres qui produisent un travail mécanique par leur déplacement et qui dépendent, par suite, du théorème de Carnot. Son énoncé fait rentrer les phénomènes chimiques *réversibles* dans la classe des phénomènes *réciproques*, à laquelle M. Lippmann[3] a rattaché les phénomènes électriques réversibles.

Cet énoncé est le suivant :

223. — « *Tout système en équilibre chimique stable soumis à l'influence d'une cause extérieure qui tend à faire varier soit sa température, soit sa condensation, (pression, concentration, nombre de molécules dans l'unité de volume), dans sa totalité ou seulement dans quelques-unes de ses parties, ne peut éprouver que des modifications intérieures, qui, si elles se produisaient seules, amèneraient un changement de température ou de condensation de signe contraire à celui résultant de la cause extérieure.*

« *Ces modifications sont généralement progressives et partielles.*

« *Elles sont subites et complètes lorsqu'elles peuvent se produire sans changer la condensation individuelle*

[1] Van' t'Hoff, *Études de dynamique chimique*, p. 161.

[2] H. Le Chatelier, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1884, t. XCIX, p. 787.

[3] Lippmann *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XXIV, p. 172.

des diverses parties homogènes qui constituent le système en équilibre, tout en faisant changer pourtant la condensation de l'ensemble du système.

« *Elles sont nulles quand leur production ne peut pas amener de changements analogues à celui dû à la cause extérieure.*

« *Enfin, si ces modifications sont possibles, elles ne sont pas pour cela nécessaires. Dans les cas où elles ne se produisent pas et où le système reste inaltéré, l'équilibre, de stable qu'il était, devient instable, et il ne peut éprouver alors que des modifications tendant à le rapprocher des conditions de stabilité.* »

224. — Cette loi s'applique aussi bien aux phénomènes de fusion, de vaporisation, de dissolution, qui ne sauraient être distingués, d'une manière absolue, des phénomènes chimiques proprement dits.

C'est ainsi que l'*échauffement de la totalité d'un système amène des modifications endothermiques*, telles que la *fusion* et la *volatilisation* de tous les corps, la *polymérisation* du cyanogène, les *transformations dimorphiques* réversibles de l'iodure d'argent, de l'azotate d'ammoniaque; la *dissociation* de l'acide carbonique, du carbonate de chaux, de l'azotate de bismuth ; la *combinaison* endothermique réversible du sulfure de carbone; la *dissolution* endothermique de la plupart des sels : Sulfate de sodium, hydrate de calcium, bien connus pour avoir une solubilité décroissante avec la température.

225. — *L'augmentation de condensation de la totalité d'un système maintenu à température constante, amène des modifications qui tendent à diminuer la condensation du système*, telles que la *fusion* de la glace,

la *soldification* de la paraffine, la *transformation* dimorphique de l'iodure d'argent, la *combinaison* des produits dissociés de l'acide carbonique.

226. — *L'augmentation de condensation d'une partie d'un système amène des modifications tendant à diminuer la condensation de la partie altérée*, telles que *condensation* de la vapeur d'eau, *combinaison* de la chaux avec l'acide carbonique au rouge, *diffusion* des solutions inégalement concentrées, *abaissement du point de fusion* d'un alliage ou d'un mélange de sels pendant sa solidification progressive.

227. — *Les modifications de l'équilibre sont généralement progressives :* par exemple, dans la *dissociation* de l'acide carbonique, et en général dans tous les systèmes dont les éléments ne sont pas simplement juxtaposés, mais dont quelques-uns d'entre eux forment des mélanges homogènes.

228. — *Les modifications de l'équilibre sont totales quand elles peuvent se produire sans obtenir la condensation de chacune des parties du système, tout en altérant la condensation de l'ensemble du système.* Telle est la *condensation* de la vapeur d'eau, la *fusion de la glace*, la *transformation* dimorphique de l'iodure d'argent, la *dissociation* du carbonate de chaux, de l'oxyde de cuivre, la *dissolution* des sels. Ces systèmes, pour un changement infiniment petit de condensation d'une de leurs parties, passent d'une limite extrême de leur état d'équilibre à la limite extrême opposée.

229. — *Les modifications de l'équilibre sont nulles quand elles ne peuvent pas produire d'effet analogue à celui dû à la cause extérieure.* La dissociation est in-

dépendante de la *pression* pour les mélanges se combinant sans changement de volume, l'acide iodhydrique, par exemple. La limite des équilibres est indépendante de la *température* quand leurs transformations ne dégagent pas de chaleur, ce qui est le cas de l'éthérification.

230. — *Enfin, toutes ces modifications des équilibres sont seulement possibles, mais ne se produisent pas nécessairement*, comme le montrent la *surfusion*, la *surchauffe*, la *sursaturation*, le refroidissement brusque de l'acide carbonique dissocié. Les systèmes instables ainsi obtenus ne peuvent se modifier que pour se rapprocher des conditions de l'équilibre stable. La transformation de ces équilibres instables s'effectue généralement avec un dégagement de chaleur, conformément au principe du *travail maximum*, parce que, comme l'a fait remarquer M. Van' t'Hoff, la température ordinaire diffère peu du zéro absolu, pour lequel l'équilibre stable correspond au dégagement de la totalité de la chaleur contenue dans les corps [1].

231. — En résumé, à côté des applications qui intéressent les sciences physiques et biologiques, l'étude des *changements d'état* nous donne des renseignements précieux, tant sur le degré de condensation de la matière que sur les forces dont elle est le siège.

Les trois états physiques, solide, liquide, gazeux, unis par l'intermédiaire de l'état pâteux et de l'état critique, l'état gazeux lui-même prolongé par l'état radiant dont la limite extrême n'est peut-être autre que l'éther, nous

[1] H. Le Chatelier, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1884, t. XCIX, p. 786.

montrent que la *continuité* est la grande loi de la matière, comme elle est sans doute aussi la grande loi des Êtres. Chaque substance, soumise aux moyens d'action dont dispose la science, peut passer tour à tour par ces diverses phases que présente aujourd'hui la collectivité des corps, et que la matière cosmique a dû franchir pour transformer la nébuleuse primitive en soleil et plus tard en débris planétaires dispersés dans l'espace.

Si des faits observés nous remontons aux lois, nous voyons la matière obéir au principe de l'équivalence mécanique de la chaleur : par lui, les phénomènes s'interprètent, les anomalies apparentes disparaissent ; les travaux physiques et chimiques, ramenés à une même unité, se montrent comme des manifestations variées d'une cause première unique, inséparable de la matière, indestructible comme elle : l'Énergie.

Tableau I

POINTS DE FUSION ET D'ÉBULLITION

NOMS DES SUBSTANCES	TEMPÉRATURE [1]	
	DE FUSION	D'ÉBULLITION [2]
	°	°
Acide acétique concentré.	17	120
— azotique anhydre.	29,5	50
— azotique monohydraté.	— 47	86
— azotique quadrihydraté.		123
— benzoïque.	120	240*
— butyrique.	<— 9	157
— carbonique.		— 78
— chlorhydrique du poids spécif. 1.110.		110
— chlorique.		137,5
— cyanhydrique.	— 13,8	26,2
— fluorhydrique.	<— 40	30
— formique.	8,2	105,3
— hypoazotique.	— 9	25
— hypochloreux.		20
— iodhydrique.		128
— margarique.	60	
— nitrobenzoïque.	47	300
— perchlorique concentré.		200
— périodique.	130	
— stéarique.	70	
— succinique.	185	245
— sulfhydrique.	— 85*	
— sulfocyanhydrique.	— 12	102,5
— sulfureux.	— 78,9	— 10
— sulfurique anhydre.	25	32*
— sulfurique monohydraté.	— 34	326
— sulfurique bihydraté.	7*	
Acier.	1300 à 1400	
Air atmosphérique.		—191,4*
Alcool absolu.	<— 90	78,3
— 1 partie et 1 partie d'eau. . . .	— 21	
Alcool amylique } huile de pommes de terre. . .	— 23	131,8
Alcool méthylique (esprit-de-bois). . . .		66,3
Aldéhyde.		20,8

[1] Un astérisque indique un nombre qui ne doit être considéré que comme une valeur approchée; le signe < indique une température inférieure et le signe > une température supérieure à celle qui est inscrite à côté du signe.

[2] Ébullition sous une pression voisine de la pression normale.

Tableau I

POINTS DE FUSION ET D'ÉBULLITION (*suite*)

NOMS DES SUBSTANCES	TEMPÉRATURE DE FUSION	TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION
	°	°
Alliage 3 équivalents de plomb 1 d'étain. .	289	
— 1 — 1 — . .	241	
— 1 — 2 — . .	196	
— 1 — 3 — . .	186	
— 1 — 4 — . .	189	
— 1 — 5 — . .	194	
— 2 — 9 — et 1 de zinc.	168	
— 5 parties plomb, 3 étain, 8 bismuth (métal de Darcet).	94	
Aluminium.	600*	
Ammoniaque anhydre.	— 80*	— 35
Antimoine.	440	
Argent.	954	
Arsenic.	210	
Azote.	—203	—193*
Azote (protoxyde d').		— 88
Azotate d'argent.	198	
Baume de copahu.		212
Benzine.	4,5	80,8
Beurre.	30	
Bismuth.	265	
Brome.	— 7,3	63
Bromure (proto) de phosphore.		175,3
— de silicium.		153,4
Bromure d'argent.	380	
Bronze.	900*	
Cadmium.	500*	
Camphre de Bornéo.	195	215
— du Japon.	175	205
Caoutchouc.	> 120	
Carbonate de potasse (dissolution saturée). .		135
— de soude. Id. . .		104,6
Chlorhydrate d'ammoniaque Id.		114,2
Chlorate de potasse.	334	
Chlore liquide.		— 40
Chlorure d'arsenic.	<— 29	132
— de baryum (dissolution saturée). . .		104,4
— de calcium. Id. . . .		179,5
— de cyanogène (gazeux).	— 16	— 12
— — (solide).	140	190
— d'élaïle (liqueur des Hollandais). .		84,9
— (bi) d'étain (liqueur de Libavius). .		115,4

Tableau I

POINTS DE FUSION ET D'ÉBULLITION (*suite*)

NOMS DES SUBSTANCES	TEMPÉRATURE DE FUSION	TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION
	°	°
Chlorure d'iode	25	22,5*
— de manganèse		— 15
— (proto) de phosphore	<— 36	78,3
— (per) de phosphore	148	148
— de potassium (dissolution du), poids spécifique, 1,048 à 18°,8		102,0
1,096		104,0
1,144		106,0
1,192		108,1
— de silicium		59
— de sodium (dissolution saturée)		108,4
— de soufre ($Cl S^2$)		138
— — (Cl S)		64
Chlorure (bi) de titane		136
— de zinc	250*	
Chlorure (bi) d'argent	350	
Cire jaune	76,2	
— blanche	68,7	
Colophane	135	
Créosote		203
Cuivre	1050*	
— jaune	1015*	
Cyanogène	— 40	— 18
Eau oxygénée	<— 30	
— de mer	— 2,5	103,7
Essence d'amandes amères		176
— d'anis	18	220*
— de citron		167
— de moutarde		145
— de térébenthine	— 10	156,8
Etain	235	
Ether sulfurique	<— 32	35,5
— acétique	<— 36	74,1
— benzoïque		209
— bromhydrique	<— 32	40,7
— butyrique		115
— chlorhydrique	<— 32	11
— formique	<— 32	52,9
— iodhydrique	<— 32	70
— oxalique		183
Ethylène (gaz oléfiant)		—103*
Fer doux français	1500*	
— martelé anglais	1600*	

Tableau I

POINTS DE FUSION ET D'ÉBULLITION *(suite)*

NOMS DES SUBSTANCES	TEMPÉRATURE	
	DE FUSION	D'ÉBULLITION
	°	°
Fonte de fer.	1050 à 1500	
Formène (gaz des marais)		—157,5*
Gallium.	30	
Glycol.	11,5	197,5
Graisse de mouton.	51	
Huile de lin.	— 20	387,5
— d'olive	2,5	
— de palme.	29	
— de ricin.	— 18	265*
Iode.	107	76
Iodure d'argent.	450	
Lithium.	180	
Mercure.	— 39,5	350
Naphtaline.	79	210
Nitrobenzine.	3	213
Or.	1250*	
— au titre de la Monnaie.	1180*	
Oxygène.		—181*
Palladium.	1500*	
Paraffine.	43,7	370*
Pétrole.		106
Phosphore.	44,2	290
Platine.	1775	
Plomb.	335	
Potassium.	55	700*
Potasse caustique (dissolution saturée).		175
Sélénium.	217	665
Sodium.	90	700*
Soufre.	113,6	440
Spermaceti.	49	
Stéarine.	61	
Succin.	288	
Sucre de canne.	160	
— de raisin.	100	
Suif.	33	
Sulfure de carbone.		48
Tellure.	525*	
Urée.	120	
Zinc.	450*	1300*

Tableau II

CHALEUR DE FUSION DES ÉLÉMENTS ET DE QUELQUES-UNS DE LEURS COMPOSÉS.

NOMS	FORMULES	ÉQUIV.	TEMPÉRAT. DE FUSION	CHALEURS DE FUSION	AUTEURS
			o	c	
Brome.	Br	80	— 7,3	— 0,13	Regnault
Iode.	I	127	+ 113,6	— 1,49	R.
Soufre.	S	16	+ 113,6	— 0,15	Person
Phosphore.	P	31	+ 44,2	— 0,15	P.
Mercure.	Hg	100	— 39,5	— 0,28	P.
Plomb.	Pb	103	+ 335	— 0,53	P.
Bismuth.	Bi	210	+ 265	— 2,6	P.
Étain.	Sn	59	+ 235	— 0,84	P.
Gallium.	Ga	35	+ 30	— 0,66	Berthelot
Cadmium.	Cd	56	+ 500	— 0,65	P.
Argent.	Ag	108	+ 954	— 0,23	P.
Platine.	Pt	98,6	+1775	— 2,68	Violle
Palladium.	Pd	53	+1500	— 1,9	Vi.
Eau.	HO	9	0,0	— 0,715	Desains
Chlorure d'iode. . . .	ICl	162,5	+ 25	— 2,3	Berthelot
Acide azotique anhydre. .	AzO^5	54	+ 29,5	— 4,14	B.
— azot. monohydraté.	AzO^5, HO	63	— 47	— 0,6	B.
— sulfuriq. monohydr.	SO^3, HO	49	+ 8	— 0,43	B.
— sulfuriq. bihydraté.	SO^4H, HO	58	+ 8,8	— 1,84	B.
— hypophosphor. hyd.	$PO, 3HO$	66	+ 17	— 2,0	T.
— phosphoreux hydr.	$PO^3, 3HO$	82	+ 71	— 3,1	T.
— phosphorique hydr.	$PO^5, 3HO$	98	+ 42	— 2,5	T.
— phosphorique hydr.	$PO^5, 4HO$	107	+ 27	— 3,64	Joly.
Hydrate chlorhydrique. .	$HCl . 2H^2O^2$	72,5	— 18	— 2,47	B.
Naphtaline.	$C^{20}H^8$	128	+ 79	— 4.6	Alluard.
Glycérine.	$C^6H^8O^6$	92	+ 17	— 3,9	B.
Acide formique. . . .	$C^2H^2O^4$	46	+ 8,2	— 2,43	B.
— acétique.	$C^4H^4O^4$	60	+ 17	— 2,5	B.
Hydrate de chloral. . .	$C^4HCl^3O^2, H^2O^2$	165,5	+ 46	— 5,5	B,
Alcoolate de chloral. . .	$C^2HCl^3O^2 . C^4H^6O^2$	193,5	+ 46	+ 4,6 (?)	B.
Benzine.	$C^{12}H^6$	78	+ 4,5	— 2,27	Pettersen
Benzine nitrée.	$C^{12}H^5AzO^4$	123	+ 3,0	— 2,74	Pett.
Phénol.	$C^{12}H^6O^2$	94	+ 42	— 2,34	Pett.
— bromé vers 12o. .	$C^{12}H^5BrO^2$	173	+ 64	— 3,0	Werner.
— bibromé vers 12o. .	$C^{12}H^4Br^2O^2$	252	+ 40	— 3,5	Werner.
Toluène bromé (para). .	$C^{14}H^7Br$	171	+ 28,5	— 3,44	Pett.
Toluidine (para). . . .	$C^{14}H^9Az$	107	+ 45	— 3,83	Pett.
Azotate de soude. . . .	AzO^5, NaO	85	+ 333,5	— 5,5	Person.
— de potasse. . . .	AzO^5, KO	101	+ 306	— 4.9	P.
Bromure stannique. . . .	$SnBr^2$	219	+ 25	— 1.57	B.
Chlor. de calcium hydraté.	$CaCl, 6HO$	109,5	+ 28,5	— 4,46	P.
Chrom. de soude hydraté.	$CrO^4Na, 10HO$	172,5	+ 23	— 6,16	B.
Phosphate de soude hydr.	$PO^3Na^2H, 24HO$	358	+ 36	—23,9	P.
Hyposulfite de soude hydr.	$S^2O^3Na, 5HO$	124	+ 48	— 4,7	Trentinaglia.

Tableau III

CHALEUR DE DISSOLUTION, DANS L'EAU, DES PRINCIPAUX CORPS GAZEUX
RAPPORTÉS A UN MÊME VOLUME
($22^{lit},3.\ [1+\alpha t]$ SOUS LA PRESSION NORMALE

NOMS	FORMULES	POIDS MOLÉCUL.	CHALEUR DÉGAGÉE	AUTEURS
Chlore.	Cl^2	71	3,0	Berthelot
Brome.	Br^2	160	8,3	T. et Regn.
Acide chlorydrique. . .	$H\,Cl$	36,5	17,4	B. et L. T.
— bromhydrique. . .	$H\,Br$	81	20,0	B. T.
— iodhydrique. . . .	HI	128	19,4	B. T.
— sulfhydrique. . .	H^2S^2	17×2	4,75	Thomsen
Ammoniaque.	$Az\,H^3$	17	8,0	F. et S[B].T
Acide azoteux.	$2(Az\,O^3)$	38×2	13,8	B.
— azotique.	$2(Az\,O^5)$	54×2	29,8	B.
— azotique hydraté. .	$Az\,O^6\,H$	63	14,4	B.
— sulfureux.	$2(SO^2)$	32×2	7,7	F. et S. T.
— sulfurique. . . .	$2S^2O^6$	40×2	24,6	B.
— hypochloreux. . .	$2(ClO)$	43,5×2	4,7×2	T.
Chlorure de bore. . . .	$B\,Cl^3$	117,5	70,3	B.
Fluorure de silicium. .	$Si\,F^4$	104	22,3	Hammerl
— de bore.	BF^3	68	24,5	Ha.
Acide fluorhydrique. . .	HF	20	11,8	Guntz.
— carbonique. . . .	$2CO^2$	44	5,6	B. T.
— cyanydrique. . . .	$C^2Az\,H$	27	6,1	B.
Cyanogène.	C^4Az^2	52	6,8	Ha.
Acide formique.	$C^2H^2O^4$	46	4,9	B.
— acétique.	$C^4H^4O^4$	60	5,5	B. et Ogier
Aldéhyde.	$C^4H^4O^2$	44	8,9	B.
Alcool.	$C^4H^6O^2$	46	12,4	B.
Éther.	$C^4H^4\,(C^4H^6O^2)$	74	12,6	B.
— méthylique . . .	$C^3H^2\,(C^2H^4O^2)$	46	8,3	B.
— glycolique. . . .	$C^4H^4O^2$	44	7,6	B.
— méthylformique. .	$C^2H^2(C^2H^2O^4)$	60	8,0	B.
— acétique.	$C^4H^4(C^4H^4O^4)$	88	14,0	B.
— oxalique.	$[C^4H^4]^2(C^4H^2O^8)$	146	13,7	Andrews B.
Chloroforme.	C^2HCl^3	119,5	9,5	B.
Chloral.	$C^4HCl^3O^2$	147,5	19,9	B.
Éthylamine.	C^4H^7Az	45	12,9	B.
Triméthylamine. . . .	C^6H^9Az	59	12,9	B.

Tableau IV

CHALEUR DE VOLATILISATION (CHALEUR LATENTE) DES ÉLÉMENTS ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS, RAPPORTÉS A UN MÊME VOLUME GAZEUX ($22^{lit},32$) SOUS LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

NOMS	FORMULES	POIDS MOLÉCUL.	CHALEUR LATENTE	AUTEURS
Brome (liquide). . . .	Br^2	160	7,2	Regnault
Iode (liquide).	I^2	254	6,0	Favre
Soufre (liquide). . . .	S^4	64	4,6	F.
Mercure (liquide).. . .	Hg^2	200	15,4	F.
Eau.	$H^2\,O^2$	18	9,65	R.
Ammoniaque.	$Az\,H^3$	17	4,4	R.
Acide fluorhydrique. . .	HF	20	7,2	Guntz.
Protoxyde d'azote. . . .	$2\,Az\,O$	44	4,4	F.
Acide hypoazotique. . .	$Az\,O^4$	46	4,3	Berthelot
— azot. anhydre (liq.).	$2\,Az\,O^5$	108	4,8	B.
— azotique hydraté. .	$Az\,O^6\,H$	63	7,25	B.
— sulfureux. . . .	$2\,SO^2$	64	6,2	F.
— sulfur. anhyd.(sol,)	$S^2\,O^6$	80	11,8	R.
Chlorure stannique. . .	$2\,Sn\,Cl^2$	260	7,6	R.
— phosphoreux. . .	$P\,Cl^3$	137,5	6,9	R.
— arsénieux. . . .	$As\,Cl^3$	181,5	8,4	R.
— de bore.	$B\,Cl^3$	117,5	4,5	B.
— de silicium. . . .	$Si\,Cl^4$	170	6,35	Ogier
Acide carbonique(solide).	$2\,CO^2$	44	6,1	F.
Chlorure de soufre. . .	$S^4\,Cl^2$	135	6,7	Og.
Oxychlorure sulfureux. .	$S^2\,O^2\,Cl^2$	119	6,5	Og.
— sulfurique . . .	$S^2\,O^4\,Cl^2$	135	7,1	Og.
Chlorhydrate sulfurique..	$S^2\,O^6\,H\,Cl$	116,5	12,8	Og.
Sulfure de carbone. . .	$2\,CS^2$	76	6,4	R.
Acide cyanhydrique. . .	$C^2\,Az\,H$	27	5,7	B.
Chlorure de cyanogène..	$C^2\,Az\,Cl$	61,5	8,3	B.
Amylène..	$C^{10}\,H^{10}$	70	5,25	B.
Diamylène.	$C^{20}\,H^{20}$	140	6,9	B.
Benzine.	$C^{12}\,H^6$	78	7,2	R.
Térébenthène.	$C^{20}\,H^{16}$	136	9,4	R.
Citrène.	$C^{20}\,H^{16}$	136	9.5	R.
Éther méthyliodhydrique	$C^2\,H^2\,(HI)$	142	6,5	A.
Chlorure de méthylène. .	$C^2\,H^2\,Cl^2$	85	6.4	B. et Og.
Chloroforme.	$C^2\,H\,Cl^3$	119,5	7,3	R.
Formène perchloré. . .	$C^2\,Cl^4$	154	7,2	R.

Tableau IV

CHALEUR DE VOLATILISATION (CHALEUR LATENTE) DES ÉLÉMENTS ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS, RAPPORTÉS A UN MÊME VOLUME GAZEUX (22lit,32) SOUS LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE (*suite*).

NOMS	FORMULES	POIDS MOLÉCUL.	CHALEUR LATENTE	AUTEURS
Éther chlorhydrique. . .	$C^4H^4(HCl)$	64,5	6,45	Regnault
Chlorure d'éthylidène. .	$C^4H^4Cl^2$	99	6,6	B. et Ogier
Éther bromhydrique.. .	$C^4H^4(HBr)$	109	6,7	Berthelot
— iodhydrique. . .	$C^4H^4(HI)$	156	7,5	B.
Bromure d'éthylène. . .	$C^4H^4Br^2$	188	8,2	B.
Chlorhydrate d'amylène..	$C^{10}H^{10}(HCl)$	106,5	6,0	B.
Bromhydrate d'amylène.	$C^{10}H^{10}(HBr)$	151	7,3	B.
Iodhydrate d'amylène. .	$C^{10}H^{10}(HI)$	198	9,4	B.
Alcool méthylique. . .	$C^2H^2(H^2O^2)$	32	8,45	B.
— ordinaire. . . .	$C^4H^4(H^2O^2)$	46	9,8	R.
— propylique normal.	$C^6H^6(H^2O^2)$	60	9,95	Diakonoff
— amylique. . . .	$C^{10}H^{10}(H^2O^2)$	88	10,7	R.
Diméthyléthylcarbinol. .	$C^{10}H^{10}(H^2O^2)$	88	9,45	Diak.
Alcool éthalique. . . .	$C^{32}H^{32}(H^2O^2)$	242	14,1	Favre et Silber.
Aldéhyde.	$C^4H^4O^2$	44	6,0	B.
Chlorure acétique.. . .	$C^4H^3ClO^2$	78,5	6,2	B. et Ogier
Méthylal diméthylique. .	$C^2H^2(C^2H^4O^2)$	78	6,8	B. et Og.
Acétone.	$C^6H^6O^2$	58	7,5	R.
Chloral.	$C^4HCl^3O^2$	147,5	8,0	B.
Hydrate de chloral. . .	$C^4HCl^3O^2, H^2O^2$	165,5	21,9	B.
Alcoolate de chloral. . .	$C^4HCl^3O^2C^4H^6O^2$	193,5	22,5	B.
Acide formique. . . .	$C^2H^2O^4$	46	4,8	B. et Og.
— acétique	$C^4H^4O^4$	60	5,1	B. et Og.
— acétique anhydre. .	$(C^4H^3O^3)^2$	102	6,7	B.
— butyrique. . . .	$C^8H^8O^4$	88	10,1	F. et Silberman.
— valérique. . . .	$C^{10}H^{10}O^4$	102	10,6	F. et S,
Éther méthylformique. .	$C^2H^2(C^2H^2O^4)$	60	6,9	A. B. et Og
— méthylacétique. . .	$C^2H^2(C^4H^4O^4)$	74	7,9	Andrews
— méthylbutyrique. .	$C^2H^2(C^8H^8C^4)$	102	8,9	F. et S.
— éthylformique. . .	$C^4H^4(C^2H^2O^4)$	74	7,4	B. et Og.
— éthylacétique. . .	$C^4H^4(C^4H^4O^4)$	88	10,9	R.
— éthytoxalique. - .	$[C^4H^4]^2(C^4H^4O^8$	146	10,6	A.
— ordinaire. . . .	$C^4H^4(C^4H^6O^2)$	74	6,7	R.
— glycolique. . . .	$C^4H^4O^2$	44	6,1	B.
— silicique.	$[C^4H^4]^4(SiO^4,4HO)$	208	7,0	Og.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos 1

I. — Constitution physique des corps.

Constitution moléculaire 5
Divisibilité 5
Atome et molécule 7
Forces moléculaires 8
Divers états des corps 8
État solide 9
État liquide 9
État gazeux 10
Solides cristallisés et solides amorphes 12
Colloïdes et cristalloïdes 13
Structure réticulaire d'un solide homogène cristallisé 15
Points homologues 15
Constitution des liquides 17
Constitution des gaz 17
Choc moléculaire 19
Matière radiante 21

II. — Fusion.

Fusions pâteuse 24
Substances réfractaires 24

Réalisation des températures élevées. 25
Mesure de la température de fusion. 27
Lois de fusion. 29
Tableau des points de fusion. . . . . p. 29 et 235
Fusion de quelques substances facilement décomposables. 30
Fusion des alliages. 30
Points de fusion des alliages. 31
Fusion des sels. 31
Fusion des mélanges. 31
Changements de volume pendant la fusion. 32
Contraction de la glace pendant sa fusion. 35
Influence de la pression sur le point de fusion. 36
Chaleur de fusion. 39
Mesure des chaleurs de fusion. 39
Tableau des chaleurs de fusion. . . . . p. 41 et 239
Loi empirique de Person. 42
Dissolution des corps solides. 43
Mesure du coefficient de solubilité. 43
Courbes de solubilité. 43
Chaleur de dissolution. 45
Mélanges réfrigérents. 46
Applications relatives à la fusion. 47
Applications relatives à la dissolution (fig. 1). 50

III. — Solidification.

Lois de solidification. 53
Solidification pâteuse. 55
Solidification des alliages. 55
Surfusion. 56
Surfusion de l'eau. 56
Surfusion du phosphore. 58
Surfusion du soufre. 58
Vitesse de solidification des corps surfondus. 58
Mesure du point de solification (fig. 2). 60
Point de solidification des corps pâteux. 62
Point de fusion des graisses. 64
Changements de volume pendant la solidification. 64
Changement de volume du phosphore pendant sa solidification. . . . 65
Changement de volume de l'alliage fusible, pendant sa solidification. . 65
Changement de volume de l'eau pendant sa congélation. 65
Influence de la pression sur le point de solidification. 67
Regel. 67
Plasticité apparente de la glace. 68
Chaleur de solidification. 69

Mesure de la chaleur de solidification. 70
Influence de la température sur la chaleur de solidification. 70
Interprétation mathématique de la surfusion. 72
Phénomènes moléculaires qui accompagnent la solidification. 73
Solidification rapide. 74
Trempe. 74
Soufre trempé. 74
Verre trempé. 75
Larmes bataviques. 75
Solidification lente. 78
Solidification des dissolutions salines. Loi de Blagden. 79
Solidification des dissolutions étendues. 80
Solidification des dissolutions concentrées. 82
Solidification des dissolutions saturées. 83
Sursaturation. 83
Expériences de sursaturation. 84
Solidification des dissolutions sursaturées qui peuvent fournir plusieurs hydrates. 86
Désursaturation. 89
Influence de la température sur la nature du sel déposé par la dissolution 90
Interprétation du dimorphisme par la permanence du réseau cristallin. 91
Hémitropies moléculaires. 92
Changement de structure moléculaire dans un liquide qui se solidifie. 95

IV. — Vaporisation.

Lois de la vaporisation. 99
Évaporation. 101
Vitesse d'évaporation. 101
Vitesse d'évaporation de l'eau à l'air libre. 102
Influence de la pression de l'atmosphère en contact avec un liquide, sur la vitesse d'évaporation. 103
Froid produit par l'évaporation (fig. 3). Expérience de Leslie (fig. 4). Appareil Edmond Carré (fig. 5). 104
Chaleur de vaporisation. 106
Conditions qui favorisent l'évaporation. Appareil intermittent F. Carré pour la production de la glace par le gaz ammoniac (fig. 6 et 7). Appareil F. Carré pour la fabrication continue de la glace (fig. 8). . 106
Évaporation dans l'air en mouvement. 108
Évaporation des liquides dans des vases fortement chauffés. 111
Caléfaction (fig. 9). 111
Température des liquides en caléfaction. 113
Causes de la caléfaction. État sphéroïdal. 113
Évaporation des liquides surchauffés. 114

Théorie moléculaire de la vaporisation. 115
Application des principes de la théorie mécanique de la chaleur à la chaleur de vaporisation. 116
Calcul de la chaleur de vaporisation de l'eau. 117
Chaleurs latentes interne et externe. 118
Ébullition. 119
Lois de l'ébullition. 120
Variation du point d'ébullition avec la pression extérieure. Marmite de Papin (fig. 10). Hypsomètre (fig. 11). 120
Mesure du point d'ébullition. 123
Retard à l'ébullition. 124
Expérience de Donny (fig. 12). 125
Théorie de l'ébullition. Expériences de M. Gernez (fig. 13 et 14). . . . 126
Propriétés des liquides surchauffés. 129
Ébullition des liquides surchauffés provoquée par un mouvement vibratoire. 130
Ébullition des liquides superposés, non miscibles. 130
Ébullition des mélanges liquides. 132
Influence des phénomènes capillaires sur l'ébullition. 133
Ébullition normale. 136
Ébullition des liquides surchauffés. 138
Volatilisation des solides. Sublimation. 139
Dissociation. 140
Dissociation de la vapeur d'eau. 140
Dissociation du carbonate de chaux. 141
Lois de la dissociation. 142
Applications des principes de la vaporisation. 144
Distillation. Alambic (fig. 15). Titrage des liqueurs alcooliques. Appareil Salleron (fig. 16). 145
Production du froid. Frigorifère Vincent (fig. 17). 148
Application chimique du point d'ébullition des liquides. 149
Application des principes de la vaporisation aux sciences biologiques. . 151
Anesthésie locale. 151
Phénomènes thermiques produits par la transpiration cutanée. . . . 152
Vêtements imperméables. 154
Douche murale descendante. 155
Incombustibilité momentanée des tissus vivants. 156

V. — Liquéfaction.

Lois de liquéfaction des vapeurs saturées. 160
Mesure des chaleurs de liquéfaction. Méthode de Despretz (fig. 18). Méthode ordinaire. 161

Procédés de liquéfaction des gaz. Tube de Faraday. Appareil Thilorier (fig. 19 et 20). Pompes de compression. Appareil Bianchi (fig. 21). . 164
Expériences de Faraday. 169
Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux. 170
État critique. 171
Théorie du point critique, d'après Jamin. 173
Action d'une pression croissante sur un gaz confiné. 174
Expériences de M. Cailletet confirmant la théorie de Jamin sur le point critique. 175
Expériences de cours sur le point critique. 176
Interprétation mathématique du point et de la pression critique. . . 178
Méthodes de liquéfaction des gaz. 178
Manomètres Cailletet pour les hautes pressions. Manomètre fondé sur l'élasticité du verre (fig. 23). 179
Appareil Cailletet pour la liquéfaction des gaz (fig. 24 et 25). . . . 181
Liquéfaction de l'oxygène par M. L. Cailletet. 183
Liquéfaction de l'oxygène par M. Raoul Pictet. 184
Liquéfaction de l'hydrogène par M. R. Pictet. 186
Liquéfaction de l'air par M. Cailletet. 187
Liquéfaction de l'oxygène. Appareil Cailletet (fig. 26 et 27). 189
Expériences de M. M. S. Wroblewski et K. Olzewski. 191
Elasticité des gaz sous fortes pressions. 193
Température et pression critique des vapeurs. 194
Relation entre les températures et les pressions critiques. 196
Densités des gaz liquéfiés. 196
Mesure de la densité des vapeurs saturées. 197
Dissolution des gaz. 203
Loi d'Henry. 203
Solubilité des gaz sous hautes pressions. 205
Dissolution des mélanges gazeux. Loi de Dalton. 206
Action d'un gaz dissous sur la valeur de la tension superficielle. . . . 206
Sursaturation des dissolutions gazeuses. 208
Condensation des gaz par les solides. 209
Chaleur de dissolution des gaz. 210
Interprétation thermodynamique de la dissolution des gaz. 211
Applications de la liquéfaction. 215

VI. — Résumé et conclusions.

Principe de la conservation de l'énergie. 218
Application des principes de la théorie mécanique de la chaleur aux changements d'état. 221
Application de la théorie mécanique de la chaleur aux phénomènes de dissociation. 224

Travaux physiques et travaux chimiques. 227
Lois générales des changements d'état. 228

I. — Tableau des points de fusion et d'ébullition. 235
II. — Tableau de la chaleur de fusion des éléments et de quelques-uns de leurs composés. 239
III. — Tableau de la chaleur de dissolution, dans l'eau, des principaux corps gazeux rapportés à un même volume ($22^{lit.}3$ [1 + αt]) sous la pression normale. 240
IV. — Tableau de la chaleur de volatilisation (chaleur latente) des éléments et de leurs principaux composés, rapportés à un même volume gazeux ($22^{lit.},32$) sous la pression atmosphérique. . . 241

LYON. — IMPRIMERIE PITRAT AINÉ, RUE GENTIL, 4.